

UNIVERSITETET I OSLO  
Kjemisk institutt

## Defekter i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -en teoretisk og eksperimentell studie

Masteroppgave i  
Materialkjemi under  
programmet Materialer,  
energi og nanoteknologi

Liv-Elisif Kalland  
Kjemisk institutt  
Universitetet i Oslo

1. juni 2010





# Forord

Denne masteroppgaven representerer en del av mastergradsstudiet Materialer, Energi og Nanoteknologi, med studieretning Materialkjemi ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi, på forskningsgruppen for faststoff elektrokjemi i perioden august 2008 til juni 2010.

Jeg vil benytte anledningen til å takke mine to veiledere Truls Norby og Svein Stølen, for all den inspirasjon og motivasjon de har gitt meg gjennom sin veiledning. Samtidig vil jeg takke Reidar Haugsrud og Tor S. Bjørheim som har bidratt med god veiledning ved praktisk gjennomførelse og som sammen med Harald Fjeld, har delt mye kunnskap med meg gjennom svært givende diskusjoner. Takk til alle på gruppen for faststoff elektrokjemi som har bidratt med et lærerrikt og inspirerende arbeidsmiljø.

Liv-Elisif Queseth Kalland, 1. juni 2010





# Sammendrag

TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> er tidligere vist å være en blandet elektron- og protonleder [1]. Mange sider av defektstrukturen er ukjent for TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, og en teoretisk og eksperimentell studie av denne ville kunne bidra til økt forståelse av defektdannelse og hydratisering av materialet.

Det er blitt utført elektrisk karakterisering og sammensetningsanalyser av syntetiserte prøver av nominelt udopet og aluminumsdopet TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ledningsevne målinger har blitt gjort som funksjon av temperatur, partialtrykk av oksygen og vanndamp. Sammensetningsanalyser har bidratt til økt forståelse av kationstøkiometrien til både dopede og udopede prøver. Utifra de utførte karakteriseringer kan det slås fast at akseptordoping av TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ved faststoffsyntese og aluminium som dopant, ikke kompenseres av oksygenvakanser. Akseptordopanten ser heller ut til å kompenseres av like mengder overskudd av niob. Det ble derimot observert niob overstøkiometri med WDS-analyse i nominelt udopet TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Akseptordoping bidro ikke til økt protonledningsevne, og materialet utviste i stor grad liknende oppførsel som udopet materiale. Akseptordopingen ga likevel enkelte effekter som endring i mekanismen ved faseovergang under reduksjon.

Den teoretiske delen av studiet har bestått av DFT-modellering av relevante punktdefekter i strukturen. DFT-modellering av defekter i TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> har bekreftet at det vil finnes kationuorden i strukturen og at kationdefekter har ved substitusjon generelt lavere dannelsesenergi enn oksygendefekter i strukturen. Hydrogendefekter er vist seg relativt stabile.

På bakgrunn av de eksperimentelle og teoretiske resultatene er defektstrukturen i TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> blitt diskutert med hensyn på kationstøkiometri, og uorden, samt hydratisering av materialet.



# Innholdsfortegnelse

<b>Forord</b>	<b>i</b>
<b>Sammendrag</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introduksjon</b>	<b>3</b>
1.1 Mål og metode . . . . .	4
<b>2 Teori</b>	<b>7</b>
2.1 Defektkjemi . . . . .	7
2.1.1 Defekter i krystallinske materialer . . . . .	7
2.1.2 Punktdefekter . . . . .	8
2.1.3 2-dimensjonale defekter . . . . .	10
2.1.4 Kröger-Vink notasjon . . . . .	10
2.1.5 Dannelse av defekter . . . . .	11
2.1.6 Defektmodell og Brouwerdiagram . . . . .	13
2.1.7 Akseptordopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	15
2.1.8 Transport av ladningsbærere . . . . .	16
2.2 Elektrisk ledningsevne . . . . .	16
2.3 Impedansspektroskopi . . . . .	19
2.3.1 Vekselstrøm og impedans . . . . .	19
2.3.2 Passive kretselementer . . . . .	20
2.3.3 Impedanssveip . . . . .	21
2.3.4 Mursteinsmodellen og geometriske faktorer . . . . .	23
2.3.5 Ledningsevнемålinger . . . . .	24
2.4 Karakteriseringsmetoder . . . . .	24
2.4.1 Røntgendiffraksjon, XRD . . . . .	25
2.4.2 Sveipeelektronmikroskop, SEM . . . . .	26
2.4.3 Mikrosonde . . . . .	27
2.5 Kvantemekanisk modellering . . . . .	28

## *Innholdsfortegnelse*

---

2.5.1	Mangepartikkelproblemet . . . . .	28
2.5.2	Tetthetsfunksjonalteori, DFT . . . . .	29
2.5.3	Exchange-Correlation approksimasjoner . . . . .	31
2.5.4	Basisfunksjoner . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Litteratur</b>	<b>35</b>
3.1	Elektriske egenskaper . . . . .	35
3.1.1	TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> som blandet elektron- og protonleder . . . . .	35
3.2	Struktur og fasediagram . . . . .	37
3.2.1	TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -strukturen . . . . .	37
3.2.2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> systemet og fasediagram . . . . .	37
3.2.3	Koherent sammenvekst av forskjellige titanniobat-strukturer . . . . .	40
3.2.4	Kationuorden . . . . .	41
3.2.5	Reduksjon . . . . .	42
3.3	Uendelig tilpasningsdyktige strukturer . . . . .	44
3.3.1	Ledningsevne i TiTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub> og L-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	44
3.4	Negativ termisk ekspansjon i oksider . . . . .	46
3.5	Studier av defekter i faste stoffer med DFT . . . . .	47
3.5.1	Strukturell relaxering av defekter . . . . .	48
3.5.2	Energinivåer i båndgapet fra doping og interaksjonskrefter mellom defekter . . . . .	48
3.5.3	Feilaktighet ved defektberegninger med DFT . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Eksperimentelt</b>	<b>51</b>
4.1	Prøvepreparering . . . . .	51
4.1.1	Faststoffmetoden . . . . .	51
4.2	Karakterisering . . . . .	53
4.2.1	Røntgendiffraksjon . . . . .	53
4.2.2	Elektronmikroskop . . . . .	53
4.2.3	Mikrosonde . . . . .	54
4.2.4	Dilatometri . . . . .	56
4.3	Oppsett og apparatur . . . . .	57
4.3.1	Elektroder . . . . .	57
4.3.2	Probostat celle . . . . .	57
4.3.3	Gassblander . . . . .	59
4.3.4	Ledningsevнемålinger . . . . .	60
4.3.5	Feilkilder og usikkerhet . . . . .	61

<b>5</b>	<b>Beregningsmetoder</b>	<b>63</b>
5.1	Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) . . . . .	63
5.1.1	Metoder i VASP . . . . .	63
5.1.2	Inngangsparametre, startverdier og beregnede verdier	65
5.1.3	Konvergering og valg av beregningsparametre . . . .	66
5.2	Modellering av defekter i krystallinske materialer . . . . .	67
5.2.1	Supercellemetoden for modellering av defekter . . .	67
5.2.2	Beregning av dannelsesenergi for isolerte punktdefekter . . . . .	68
5.2.3	Kjemisk potensial for atomære spesier . . . . .	71
5.2.4	Bestemmelse av båndgap og ferminivå . . . . .	72
5.2.5	DFT som svart-boks-verktøy . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Modelleringsresultater</b>	<b>75</b>
6.1	Modellering av grunntilstanden . . . . .	75
6.2	Defektmodellering . . . . .	79
6.2.1	Oksygenvakanser . . . . .	79
6.2.2	Oksygeninterstitielle . . . . .	79
6.2.3	Protoner . . . . .	80
6.2.4	Kationdefekter . . . . .	82
6.3	Dannelsesenergier for defekter . . . . .	83
6.3.1	Hydratiseringsentalpi . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Eksperimentelle resultater</b>	<b>89</b>
7.1	Materialkarakterisering . . . . .	89
7.1.1	Karakterisering av 1% dopede prøver, pr2 og pr2_2 .	90
7.1.2	Karakterisering av 5% dopet prøve, pr3 . . . . .	94
7.1.3	Karakterisering av udopet prøve, pr4 . . . . .	98
7.2	Dilatometri . . . . .	103
7.3	Ledningsevne målinger . . . . .	104
7.3.1	Ledningsevne som funksjon av temperatur . . . . .	104
7.4	Protonledningsevne og isotopeffekt . . . . .	111
7.5	Dekonvoluttering av impedanssveip . . . . .	114
7.6	Karakterisering av redusert prøve med XRD og SEM . . . .	116
<b>8</b>	<b>Diskusjon</b>	<b>119</b>
8.1	Negativ termisk ekspansjon . . . . .	119
8.2	DFT-modellering av defekter . . . . .	120
8.2.1	Strukturell relaxering i uordnede strukturer . . . . .	121

## *Innholdsfortegnelse*

---

8.2.2	Kjemisk potensial i beregninger av dannelsesenergier	121
8.2.3	Kationuorden . . . . .	122
8.3	Defekter i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	123
8.3.1	Akseptordoping av $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	124
8.3.2	Nioboverskudd i dopet og udopet . . . . .	124
8.3.3	Skjærplandefekter og uendelig tilpasningsdyktige strukturer . . . . .	127
8.3.4	Reduksjon . . . . .	127
8.4	Defektreaksjoner i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	128
8.4.1	Defektmodell for aluminiumsdopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	128
8.4.2	Reduksjon i uendelig tilpasningsdyktige strukturer .	132
8.5	Ledningsevne i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	133
8.5.1	Ledningsevne som funksjon av temperatur . . . . .	133
8.6	Protoner . . . . .	135
8.6.1	DFT-modellering av protoner i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . . . . .	135
8.6.2	Protonledningsevne . . . . .	136
<b>9</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Defektmodell for udopet <math>\text{TiNb}_2\text{O}_7</math></b>	<b>145</b>
<b>B</b>	<b>Defektmodell for akseptordopet <math>\text{TiNb}_2\text{O}_7</math></b>	<b>149</b>
<b>C</b>	<b>Skjematisk illustrasjon av gassblander</b>	<b>153</b>







# Kapittel 1

## Introduksjon

Defekter i krystallstrukturer vil føre til endringer i blant andre elektriske, optiske og magnetiske materialeegenskaper. Ladede punktdefekter i normalt isolerende oksider, kan gi opphav til elektrisk ledningsevne ved transport av ioner eller elektroniske defekter. Grunnleggende forståelse bak materialers defektstruktur er nødvendig for videreutvikling og applikasjon av funksjonelle oksider.

Ionisk ledningsevne i oksider er bakgrunnen for utvikling av faststoffoksid brenselceller og gasseparasjonsmembraner. Disse innretningene vil være positive bidrag til energiteknologier på vei mot en bærekraftig utvikling. Med en brenselcelle kan kjemisk energi konverteres til elektrisitet, i likhet med et batteri. Forskjellen er at strøm kan genereres kontinuerlig ved tilførsel av et drivstoff, i motsetning til et batteri som må lades opp. Det finnes mange typer brenselceller og de består hovedsaklig av tre komponenter; en anode, en elektrolytt og en katode.

I protonledende brenselceller splittes hydrogengass til elektroner og protoner. Elektroner drives i en ytre strømkrets, mens protoner transporteres gjennom en elektrolytt. Oksygen reduseres på katoden og danner sammen med protoner vanndamp på katodesiden. Brenselceller med protonledende elektrolytt er forutsett å danne gode brenselceller ved høy og middels temperatur. Protonledende brenselceller har den fordel at det ikke dannes reaksjonsprodukter på brensel siden som vil føre til fortynning av brenselet, og resirkulasjon vil ikke være nødvendig.

Blandede proton- og elektronledende oksider kan benyttes som elektrodemateriale i høytemperatur faststoffoksid brenselceller, men mer aktuelle er slike blandede ledere i utviklingen av høytemperatur gasseparasjonsmembraner. Transport av både protoner og elektroner gjennom en

tett oksidmembran, vil kunne separere hydrogengass. Ved forbrenning av naturgass dannes  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2$ , og hydrogen-gasseparasjonsmembraner kan deretter skille disse to. Slike gasseparasjonsmembraner kan derfor også benyttes til  $\text{CO}_2$ -rensing i høytemperatur gasskraftverk.

### Forståelse av defektstrukturer i protonledere

Defektstrukturen for gode protonledere som perovskitter og sjeldne jordartsoksider, og de generelle trendene ved defektdannelse i typiske pervovskittstrukturer, er idag godt kjent. Dette gir muligheter til å forbedre egenskaper som er ønskelig for applikasjoner. Akseptordoping i protonledende materialer med perovskitttype strukturer fører som oftest til økt konsentrasjon av vakante oksygenposisjoner som kan hydratiseres.

$\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er tidligere karakterisert som en blandet elektron og -protonleder [1], men mange sider av defektstrukturen er fremdeles ukjent. Det ville være naturlig å anta at akseptordoping av dette systemet kunne være en av de mulige veiene for å øke materialets protonledningsevne. I flere systemer viser det seg vanskelig å få den ønskede effekten av akseptordoping, nemlig dannelse av oksygenvakanser. Grunner til dette vil ligge i defektstrukturen, og det er derfor ønskelig å øke forståelsen av slike systemer.

## 1.1 Mål og metode

Hovedmålet i denne oppgaven var å gjennomføre en studie av defektstrukturen til  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ved DFT-modellering av defekter og elektrisk karakterisering. En bedre forståelse av defektsituasjonen i materialet er nødvendig for å nå det langsiktige målet om å oppnå høyere protonledningssevne. Grunnet den uordnede strukturen til  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , var det ønskelig å utføre elektrisk karakterisering og sammensetningsanalyser for å undersøke effekten av akseptordoping i dette materialet. En studie av defektstrukturen er derfor nødvendig for å kunne danne et bilde av strukturens evne til hydrogenopptak og akseptordopantens innvirkning på hydratisering av materialet. DFT-modellering vil benyttes til beregninger av dannelsesenergier for defekter, for å gi en god innsikt i materialets defektstruktur fra et teoretisk synspunkt. I denne sammenheng vil også oppgaven bestå av å utforske eventuelle problemstillinger ved modellering av uordnede strukturer. Modelleringen vil hovedsaklig omfatte relevante defekter og

## *1.1 Mål og metode*

---

termodynamikken til hydratiseringsreaksjoner. Disse resultatene vil kunne bidra til bedre forståelse av de eksperimentelle resultatene. Samtidig kan sammenlikningen mellom teoretiske og eksperimentelle resultater gi nye innsynsvinkler på oppgavens problemstillinger.



# Kapittel 2

## Teori

### 2.1 Defektkjemi

Defekter gir mulighet for transport av ioniske ladningsbærere og kan endre mange av egenskapene til krystallinske materialer, som elektriske, magnetiske og optiske egenskaper. Ledningsevnestudier kan brukes til å analysere defektsituasjonen og transportmekanismer i faststoff ioneledere. For å beskrive defektsituasjonen brukes defektkjemi, hvor reaksjonene kan beskrives på lik linje som kjemiske reaksjoner, og er essensielt for forståelsen av ionisk ledningsevne i oksider. Teori for defektkjemi, transport og ledningsevne i dette kapitlet, er om ikke annet er oppgitt, hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [2]

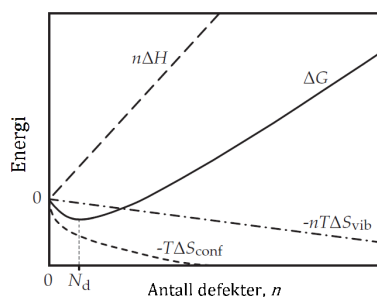
#### 2.1.1 Defekter i krystallinske materialer

Krystallinske materialer kan beskrives med en spesifikk krystallstruktur hvor atomene har angitte plasser i en gitterstruktur. Strukturen beskrives som en periodisk repetisjon i alle tre dimensjoner av en enhetcelle, hvor enhetcellen er den minste repeterende volumenheten som fullt kan beskrive atomenes koordinering i forhold tilhverandre.

Termodynamikkens 3. lov tilsier at et system ved 0 K må være ved sin grunntilstand og at systemets entropi er veldefinert og konstant. Dette betyr at det er kun grunntilstandens degenerasjon som bestemmer entropien, og dermed vil entropien for en perfekt krystall som beskriver en unik grunntilstand ved 0K, være lik null. Entropien i et system vil alltid øke med temperatur noe som innebærer at det i alle krystallstrukturer vil dannes defekter ved temperaturer over det absolutte nullpunkt, siden

dette vil gi en økning i entropi.

Gibbs energi for et system er gitt av entropi og entalpi, og for et krystallsystem består entropien av et vibrasjonelt bidrag fra gitterfononer, og et konfigurasjonelt bidrag fra mulige endringer i konfigurasjon. I motsetning til den konfigurasjonelle delen av entropien, øker entalpien og den vibrasjonelle entropien proporsjonalt med antall defekter, figur 2.1. Endringen i gibbs energi vil derfor ha en negativ gradient mot et minimum hvor det oppnås likevekt for et bestemt antall defekter og  $\frac{\Delta G}{\Delta N_d} = 0$  [3]. Dannelsen av defekter har dermed en temperaturavhengighet, som konstatert i forrige avsnitt. Reaksjoner hvor defekter blir konsumert til fordel for mer stabile defekter, vil ha en negativ dannelsesentalpi. Selv om en dannelsesreaksjon er termodynamisk gunstig, kan kinetikk hindre reaksjonen og strukturen kan befinne seg i metastabile tilstander.



Figur 2.1: Gibbs energi som funksjon av antall defekter,  $n$ . Hentet og modifisert fra [3].

### 2.1.2 Punktdefekter

Strukturelle defekter klassifiseres som 0-, 1-, 2- eller 3-dimensjonale defekter ut ifra deres romlige utstrekning. 0-dimensjonale defekter kalles punktdefekter og omfatter defekter i en gitt posisjon. Eksempler er vakanser, substitusjonelle defekter og interstitielle atomer i subgitteret. Vakanser er uokkuperte atomposisjoner, substitusjon av to typer atomer gir substitusjonelle defekter og interstitielle defekter er atomer utenom de definerte atomposisjonene i den perfekte strukturen. Elektroniske defekter kan også forekomme i form av delokaliserte elektroner og elektronhull henholdsvis ledningsbåndet og valensbåndet. Kravet om elektronøytralitet innad i

systemet, fører til at negativt ladede defekter alltid vil bli kompensert av enten positive punktdefekter eller elektronhull, og likeledes vil positive defekter kompenseres av negative.

Punktdefekter kan være intrinsiske eller ekstrinsiske, og i en perfekt støkiometrisk krystallstruktur vil intrinsiske defekter dominere. Dette er defekter som ikke endrer forholdet mellom kationer og anioner, samt defekter som gir lik konsentrasjon av elektroner og hull. Eksempler er Frenkel- og Schottky-defektpar; et Frenkelpar dannes ved å flytte et kation til en interstitiell posisjon og samtidig gir opphav til en vakans, mens Schottkypar er dannelsen av vakanser på både anion- og kationplasser i et forhold som tilsvarer kation- og anionstøkiometrien. Intrinsisk eksitasjon av elektroner over båndgapet vil gi ekvivalente mengder elektronhull i valensbåndet og elektroner i ledningsbåndet.

I virkeligheten vil derimot ethvert system interagere med omgivelsene - så sant kinetikken tillater det - og atomære specier kan ved dette tilføres eller fjernes fra strukturen. Dette vil gi opphav til ekstrinsiske defekter i form av ikkestøkiometri og substitusjon. Ladede ekstrinsiske defekter vil enten kompenseres ved at nye punktdefekter dannes, eller ved at konsentrasjon av delokaliserte elektronhull eller elektroner øker. Ekstrinsiske defekter kan, i tillegg til å dannes ved likevekter med omliggende faser, dannes ved ikke-intensjonell eller intensjonell tilsetning av urenheter hvor sistnevnte kalles doping.

Doping innebærer å substituere aliovalente ioner under syntese, med den hensikt å endre støkiometrien ved dannelsen av kompenserende defekter. Ved kationsubstitusjon med et laverevalent kation vil det dannes en negativ defekt som vil være en akseptor, mens det ved høyerevalent substitusjon vil dannes en donor. Dette kan ofte forveksles med donorer og akseptorer i halvlederteknologi, hvor betegnelsen henspiller på positive og negative defekter som utelukkende gir opphav til elektroniske defekter i lednings- og valensbåndet. I defektkjemi kan derimot donorer kompenseres av negativt ladede defekter eller av elektroner i ledningsbåndet.

Enkelte defekter kan være ønskelige for transport av atomære ladningsbærere, og ved å øke defektkonsentrasjonen gjennom doping, kan det gi økt transport av spesifikke ladningsbærere. Et typisk eksempel er i oksider som lett danner oksygenvakanser, hvor akseptordoping kan øke konsentrasjonen av oksygenvakanser som kompenserende defekt og videre føre til økt ledningsevne av oksidioner eller økt hydratisering. Hvis den substitusjonelle defekten fra doping har elektronnivåer svært nærme ledningsbåndet vil den i stedet kunne donere et elektron til ledningsbåndet.

det, og ved nivåer nærme valensbåndet fungerer som en elektronakseptor og gi opphav til elektronhull.

I de tilfellene hvor ekstrinsiske defekter er i likevekt med andre faser i omgivelsene, vil defektkonsentrasjonen variere ved endringer i reaksjonsbetingelsene (f.eks. temperatur, trykk og kjemisk potensial). For defekter med konsentrasjoner under løselighetsgrensen, og atomære specier som er fryst inne i strukturen og dermed er hindret i å bli utvekslet til omgivelsene, vil defektkonsentrasjonen derimot være konstant.

### 2.1.3 2-dimensjonale defekter

2-dimensjonale defekter i en krystallstruktur har utstrekning i et plan, slik som korngrenser som alltid vil finnes i polykrystallinske materialer. I korngrenser mellom to korn med lik struktur men forskjellige orientering vil det oppstå mange defekter som resultat av forskjellig strukturorientering i kornene. Et annet eksempel på plandefekter er skjærplan. Skjærplan oppstår når to deler av en krystall forskyves i hver sin retning i et plan og det vil dannes defekter når atomer endrer sine posisjoner i forhold til hverandre. I oksider kan skjærplan føre til et ustøkiometrisk forhold mellom metall og oksygen, ved at oksygenpolydre i skjærplanet endrer sin koordinasjon seg i mellom (kantdelende polyedre blir hjørnedelende og visa versa). Ved kornvekst i oksider kan det dannes slike skjærplandefekter som en kompensasjon for mangel på oksygenatomer tilstede i dannelsesreaksjonen. Ved to sammenfallende enhetsceller med forskjellig struktur, men som er kompatible i et av symmetriplanene, kan det dannes sammenvekst av to strukturer. Denne skjærplandefekten kan ses på som interne korngrenser.

### 2.1.4 Kröger-Vink notasjon

Notasjonen som i denne oppgaven er brukt for å beskrive punktdefekter, kalles Kröger-Vink notasjon og er utviklet av F.A. Kröger og H.J Vink [4]. Punktdefekter noteres med formen  $A_s^q$ , hvor A angir det kjemiske symbolet til atomet, q den effektive ladningen på plasseringen s. En vakans noteres med bokstaven v. Effektiv ladning er ikke det samme som komponentens oksidasjonstilstand, men ladningen relativ til ladningen for posisjonens opprinnelige komponent. En effektiv positiv ladning betegnes med  $\bullet$  og negativ med  $/$ , mens en nøytral komponent betegnes med  $\times$ . Oksygen på en oksygenplass vil dermed betegnes som  $O_O^\times$ , og



en oksygen vakans som  $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Delokaliserte elektroner i ledningsbåndet og elektronhull i valensbåndet, betegnes med  $e'$  og  $h^{\bullet}$ , mens konsentrasjonen deres skrives med henholdsvis  $n$  og  $p$ .

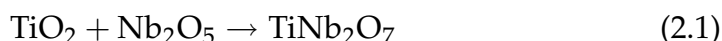
### 2.1.5 Dannelse av defekter

Det er enkelte regler som må følges når defektkjemiske likninger skal skrives. Summen av ladninger, masse av spesier og antall posisjoner i gitteret må være lik for produktene som for reaktantene. Likevektskonstanten kan uttrykkes med aktiviteten til de involverte speciene, og for defekter benyttes plassfraksjonen  $\frac{[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}]}$ , hvor  $[\text{O}]$  beskriver konsentrasjoner av oksygenposisjoner. Plassfraksjonen kan skrives om til molfraksjoner ved å ta i betraktning antall mol av speciet som finnes i et mol av formelenheten, og likevektslikningene forenkles i denne oppgaven til et forkortet uttrykk av molfraksjon. I oksider antas også aktiviteten til specier situert på sine respektive plasser å være lik 1.

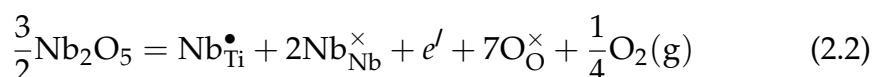
I de følgende avsnitt vil defekter som inngår i en tidligere fremlagt defektmodell for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , [1], brukes til å vise hvorledes reaksjoner beskrives og videre benyttes til å danne uttrykk for konsentrasjonsendringer ved varierende reaksjonsbetingelser. For fullstendige utledninger, se Vedlegg 1.

#### Ekstrinsiske defekter i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

For dannelsen av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  hvor syntesen består av å blande  $\text{TiO}_2$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , vil dannelsen av den støkiometriske fasen ha:



I et tidligere studie av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  gjort av Wen [1] ble det observert overstøkiometri av Nb i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  som var antatt å komme fra doping som resultat av overskudd av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ved syntesen:

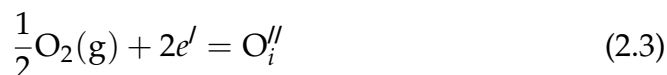


Nb(5+) som har høyerer valens i forhold til Ti(4+), vil ha en positiv ladning og fungerer som en elektrondonor ved å donere det ekstra valenselektronet til ledningsbåndet. Dette gir elektronøytralitet i likningen. Denne likningen beskriver dannelsen av en formelenhet av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  med defekter.

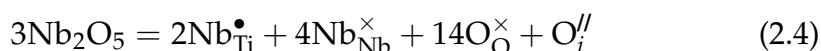
## Kapittel 2. Teori

---

Ved høye partialtrykk av oksygen kan niobdonorene antas å kompenseres med okygeninterstitielle ved at oksygenet istedet går inn i strukturen og tar til seg elektronene som elektronakseptor:



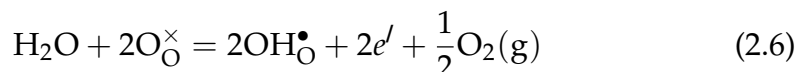
og kombinert med likning 2.2 vil den fulle dopingreaksjonen bli:



Ved minkende oksygentrykk i omgivelsene vil derimot oksygeninterstitielle utveksles til omgivelsene og danne oksygen-gass, som er gitt ved reaksjonen i likning 2.3 når den går mot venstre. Likevektskonstanten for denne reaksjonen vil da bli:

$$K_{\text{O}_i''} = \frac{n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_i'']} \quad (2.5)$$

Mange oksider vil ta til seg hydrogen når de utsettes for fuktig atmosfære, og de vil som regel være tilstede som hydroksidioner, hvor protonet er bundet til et okygenatom:



Ved høye oksygentrykk antas hydroksiddefektene å kompenseres av okygeninterstitielle ved relasjonen gitt i likning 2.3, og likevektskonstanten kan da skrives på to måter:

$$K_{\text{OH}_{\text{O}}^\bullet} = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^\bullet]^2 n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_{\text{O}}^\times]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^\bullet]^2 K_{\text{O}_i''} [\text{O}_i'']}{[\text{O}_{\text{O}}^\times]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.7)$$

### Intrinsiske defekter i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Intrinsiske defekter som Schottky og Frenkel defektpar innebærer å danne metallvakanser ved å fjerne et metallatom fra sin respektive plass, og vil i dette oksidet gi opphav til defekter med høy positiv ladning (4 og 5). Defekter med høy ladning har ofte en høy dannelsesentalpi siden de er svært ugunstige i et oksid, og de vil derfor sjeldent dominere en defekt situasjon hvis det finnes andre defekter med lavere dannelsesentalpi. Mer

sannsynlig er derfor dannelsen av anion-Frenkel defekter og elektron-hullpar.

En anion frenkel i et oksid innebærer at et oksygenanion går fra sin respektive plass til en interstitiell posisjon i gitteret, og skrives:



og dens likevektskonstant er videre gitt av:

$$K_{O_i^{\prime\prime}/v_O^{\bullet\bullet}} = \frac{[O_i^{\prime\prime}][v_O^{\bullet\bullet}]}{[O_O^\times]} \quad (2.9)$$

Intrinsisk eksitasjon av elektroner over båndgapet vil skape et elektron-hullpar og dannelsen kan skrives som dannelsen av ekvivalente mengder hull og elektroner:



Denne reaksjonen vil da ha en likevektskonstant uttrykt ved:

$$K_i = np \quad (2.11)$$

### 2.1.6 Defektmodell og Brouwerdiagram

Likevektsuttrykkene for de forskjellige reaksjonene kan brukes til å danne et bilde av hvordan konsentrasjonen til de forskjellige defektene vil endre seg ved å variere reaksjonsbetingelsene som gasstrykk og temperatur. Plottes konsentrasjonen mot variasjon i en av betingelsene i et logaritmisk plott, fås et Brouwerdiagram. Defektmodellen bak et Brouwerdiagram dannes ved å starte med å sette opp den fulle elektronøytraliteten mellom alle defekter som eksisterer i oksidet:

$$[Nb_{Ti}^\bullet] + 2[v_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] + p = 2[O_i^{\prime\prime}] + n \quad (2.12)$$

#### Defektkonsentrasjon som funksjon av oksygentrykk

I  $TiNb_2O_7$  vil den ekstrinsiske donordefekten  $Nb_{Ti}^\bullet$  ved lave konsentrasjoner være frosset inne og dermed kan konsentrasjonen settes konstant,  $[D^\bullet] = konst$  hvor  $Nb_{Ti}^\bullet$  skrives som  $D^\bullet$  for enkelhets skyld. Ved å anse donordefekter kompensert av oksygeninterstitielle som majoritetsdefekter, fås en elektronøytralitet ved:

$$[D^\bullet] = 2[O_i^{\prime\prime}] \quad (2.13)$$

hvor oksygeninterstitielle følgelig vil være tilnærmet konstant, og konsentrasjonen for alle de andre minoretetsdefektene kan utledes fra betingelsen for elektronøytralitet, ved å bruke uttrykkene for likevekt i de relevante reaksjonslikningene 2.5, 2.7, 2.9 og 2.11.

Oksygenvakanser relateres til oksygen interstitielle via intrinsisk anion Frenkeldefekt:

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = K_{O_i^{\prime\prime}/v_O^{\bullet\bullet}} [O_i^{\prime\prime}]^{-1}$$

og vil ved denne elektronøytraliteten være uavhengig av endringer i oksygentrykk.

Elektronkonsentrasjonen kan relateres til oksygeninterstitielle gjennom likevekten mellom oksyngengass og oksygeninterstitielle:

$$n = K_{O_i^{\prime\prime}}^{1/2} [O_i^{\prime\prime}]^{1/2} p_{O_2}^{-1/4}$$

og har følgelig en partialtrykkavhengighet  $\propto p_{O_2}^{-1/4}$ . Siden hullkonsentrasjonen relateres til elektroner gjennom  $K_i$ , vil konsentrasjonen alltid være omvendt proporsjonal med elektroner og  $p$  har følgelig en endring i konsentrasjon  $\propto p_{O_2}^{1/4}$ .

Hydroksiddefektene vil kunne relateres gjennom hydratiseringslikevekten til oksygen interstitielle:

$$[OH_O^\bullet] = K_{OH_O^\bullet} p_{H_2O} K_{O_i^{\prime\prime}}^{-1} [O_i^{\prime\prime}]^{-1}$$

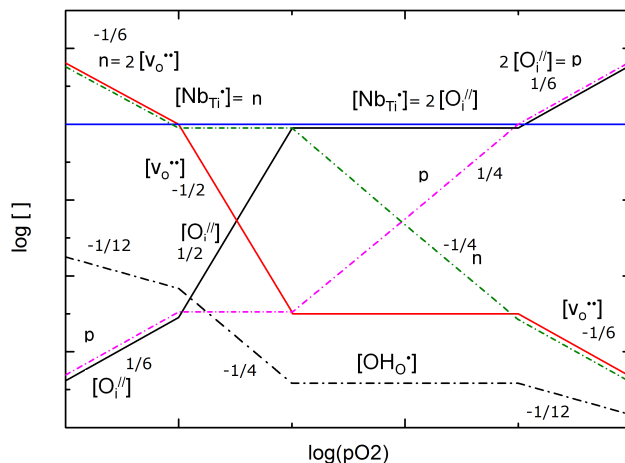
og vil ikke endre seg med varierende oksygentrykk.

Ved minkende oksygentrykk vil elektronkonsentrasjonen øke raskt mot mengder tilsvarende donorkonsentrasjonen, og deretter vil systemet gå over i en ny elektronøytralitet:

$$[D^\bullet] = n \quad (2.14)$$

som gir opphav til nye uttrykk for konsentrasjonen av de forskjellige defektene.

Brouwerdiagrammet vil dermed bestå av forskjellige domener hvor forskjellige majoritetsdefekter sominerer og utgjør elektronøytraliteten. Brouwerdiagrammet for endringer i  $p_{O_2}$  ved denne defektmodellen er gitt i figur 8.1a. Brouwerdiagram for endring i vanndamptrykk kan lages på samme måte.



Figur 2.2: Brouwerdiagram med logaritmisk plot av defektkonsentrasjoner som funksjon av partielt oksygentrykk.

## Defektkonsentrasjoner som funksjon av temperatur

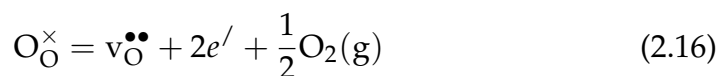
Defektkonsentrasjonen vil variere med temperatur, og endringen kan uttrykkes ved likevektskonstanten som inneholder entropi og entalpidrag:

$$\ln K_f = \frac{\Delta S_f}{R} - \frac{\Delta H_f}{RT} \quad (2.15)$$

hvor  $\Delta S_f$  og  $\Delta H_f$  betegner entropi og entalpiendringen ved dannelse av en eller flere defekter. I et Van't Hoff plott av  $K_f$  mot  $1/T$  vil stigningstallet representere  $\Delta H_f/R$  og skjæringspunktet  $\Delta S_f/R$ . Er opptak av hydrogen en eksoterm reaksjon vil konsentrasjonen av protoner minke med økende temperatur, mens ved en endoterm reaksjon vil konsentrasjonen øke.

### 2.1.7 Akseptordopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

I et oksid hvor muligheten for å danne oksygenvakanser er tilstede ved utveksling av oksygenatomer til atmosfæren, kan dannelsen uttrykkes:



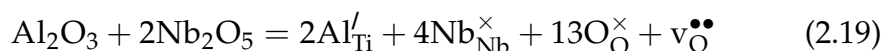
Hydratisering av oksygenvakanser er i oksider som regel antatt å være eksoterm og mer termodynamisk gunstig enn å protonere oksygen. Et uttrykk for rekasjonen kan utledes ved å kombinere likning 2.16 og 2.6:



Likevektskonstanten for hydratisering blir følgelig:

$$K_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}} = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}][\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.18)$$

Akseptorer i strukturen vil ofte være fordelaktig for dannelsen av oksygenvakanser, siden akseptordoping ofte vil kompenseres med oksygenvakanser. Doping ved substitusjon av titan med et laverevalent kation som  $\text{Al}^{3+}$  kan uttrykkes ved:



### 2.1.8 Transport av ladningsbærere

Punktdefekter kan ikke detekteres med karakteriseringsmetoder som elektronmikroskopi, og må derfor utforskes indirekte med ledningsevne-målinger og termogravimetri. Defekter i en gitterstruktur gir mulighet til transport av ladningsbærere gjennom dannelsen av ladede defekter som kan transporteres og opphav til transportveier. Et eksempel er vakanser som gir ledige posisjoner som kreves for diffusjon av oksygenioner igjennom strukturen, eller eventuelt kan bidra til økt protonkonsentrasjon ved hydratisering.

## 2.2 Elektrisk ledningsevne

Elektrisk ledningsevne i resistive materialer er summen av alle specier som er ladningsbærere. Strømtettheten fra de spesifikke ladningsbærerne  $i_i$  er proporsjonal med ledningsevnen  $\sigma_i$  og det elektriske feltet  $E$  som settes over. Ledningsevnen er et produkt av ladningen  $z_i$ , mobiliteten  $u_i$  og konsentrasjonen  $c_i$  til spesiet.

$$i_i = \sigma_i E = z_i e c_i u_i E \quad (2.20)$$

Den totale ledningsevnen, som er en sum av alle partielle ledningsevner, kan dermed skrives som

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum i \sigma_i \quad (2.21)$$

Ioniske ladningsbærere i polare materialer beveger seg med en hoppe-mekanisme og ledningsevnen kan dermed relateres til selvdiffusjonskoeffesienten via Nernst-Einsteinlikningen:

$$\frac{D_i}{kT} = \frac{u_i}{z_i e} = \frac{\sigma_i}{c_i (z_i e)^2} \quad (2.22)$$

I følge diffusjonsteori er temperaturavhengigheten til selvdiffusjonskonstanten et produkt av konsentrasjon og hoppefrekvensen. Hoppefrekvensen er forbundet med potensialbarrieren mellom hvert hopp via Boltzmanns distribusjonsfaktor  $\exp(-\Delta H_{\text{mob}}/kT)$ , hvor  $\Delta H_{\text{mob}}$  er entalpihøyden på barrieren.

Konsentrasjonen av ioniske ladningsbærere kan anses som et eksponentielt uttrykk av dannelsesenergi, se avsnitt 2.1.6, og ved å sette de to faktorene sammen vil vi få et uttrykk for ledningsevnen med en Arrheniustype temperaturavhengighet:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{kT}\right) \quad (2.23)$$

hvor  $\sigma_0$  er den preekspontielle faktoren som inneholder blandt annet entropien for dannelse av ladningsbæreren, og  $\Delta E_a$  er aktiveringsenergien for ledningsevnen. Aktiveringsenergien inneholder altså både mobilitetsentalpi og dannelsesentalpi.

$$\Delta E_a = \Delta H_{\text{mob}} + \Delta H_f \quad (2.24)$$

Ved konstante konsentrasjoner vil ikke lenger dannelsesentropien og entalpien være en del av preekspontialen og aktiveringsenergien, og det er kun mobilitetsentalpi som vil gi en temperaturavhengighet.

Ved å plotte  $\sigma_i T$  mot  $1/T$  vil stigningstallet representere aktiveringsenergien. Siden ledningsevne målinger vil gi summen av alle ladningsbærere som transporteres må man derfor prøve å tilnærme seg en temperaturavhengighet som summen av de forskjellige speciers oppførsel.

Transporttall for et specie, benyttes for å markere hvor stor del av ledningsevnen som skyldes transport av speciet og er definert som forholdet

mellom den partielle ledningsevnen  $\sigma_i$  og den totale ledningsevnen:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{tot}}} \quad (2.25)$$

### Polaroner

Elektroniske defekter kan være lokalisert eller fordelt utover gitterstrukturen. Ved sterke interaksjoner mellom gitterstrukturen og den elektroniske defekten vil strukturen deformeres i nærheten av den elektroniske defekten. I slike tilfeller kalles defekten et polaron, og vil ofte være tilfellet i polare oksider. Små polaroner kan enten transporteres gjennom båndstrukturen (valens- og ledningsbåndet), eller med en aktivert hoppemekanisme i likhet med ionisk diffusjon.

### Protonledningsevne og isotopeffekt

I oksider med protonledningsevne vil som oftest protonene transporteres med Grotthusmekanismen hvor protoner hopper fra oksygen til oksygen. Gittervibrasjoner må til for at protonene skal komme nærme nok et annet oksygen før den kan hoppe, og mobiliteten vil øke med temperatur. For å indikere protonledningsevne kan ledningsevнемålinger foretas i fuktet, oksiderende atmosfære hvor gassen byttes mellom tungtvann og vanlig vann. Masseforskjellen mellom hydrogen og deuterium vil gi mobilitetsforskjeller og føre til forskjellig ledningsevne, og det er hovedsaklig tre effekter en må ta i betraktning; endring i hoppefrekvensen, raten for suksessfulle hopp og aktiveringsenergien. Den "klassiske" isotopeffekten som mange forskere forholder seg til skyldes forskjellen i hoppefrekvensen. Større effektiv masse ved oscillatorbevegelsen i bindingen mellom oksygen og deuterium gir lavere hoppefrekvens enn for hydrogen. Dette gir en forskjell i preekspontialen i mobilitetsuttrykket ved  $\mu_0(H):\mu_0(D) = 1/\sqrt{1}:1/\sqrt{2}$ , som er målt med vibrasjonell spektroskopi til å være et godt estimat [5].

$\sqrt{2}$ -forholdet i den preekspontielle for protonmobiliteten fra den klassiske effekten, kan brukes til å beregne transporttall for protoner. i formelen:

$$t_{H^+} = \frac{(1 - \alpha)\beta}{(1 - \beta)\alpha} \quad (2.26)$$

gir transporttallet for protoner,  $t_{H^+}$ , utifra  $\alpha = \sigma_{H_2O}/\sigma_{D_2O}$  gitt fra forholdet mellom den målte ledningsevnen i  $H_2O$  og  $D_2O$ , og  $\beta = \sigma_{H^+}/\sigma_{D^+} = \sqrt{2}$  som er den klassiske isotopeffekten ved  $t_{H^+} = 1$ .



Likevel er det en faktor til som vil påvirke preeksponentialen, for det er vist at ved et hopp er det større sjanse for at deuterium vil bli ved oksygenet den har flyttet seg til, enn for et proton [6]. Dette vil gi motsatt effekt på verdien av mobilitetspreksponentialen. Siden tyngden vil gi en lavere grunntilstandsenergi mellom hvert hopp, vil energibarrieren være større for et deuterium, som betyr at mobilitetsentalpien vil være større. Forskjellen er målt til å være ca. 0,06eV, og denne ikke-klassiske effekten vil sannsynligvis gi større utslag [7].

## 2.3 Impedansspektroskopi

I polykrystallinske materialer vil det være forskjellig motstand og ledningsevne i bulk-delen av krystallkornene og i korn grenseområdene. Ved impedansspektroskopi måles admittansen til en materialprøve ved forskjellige frekvenser, og det kan være mulig å skille bidrag fra de forskjellige områdene og elektroder, basert på ulike elektriske egenskaper.

### 2.3.1 Vekselstrøm og impedans

Ved vekselstrøm, i motsetning til likestrøm, vil spenningen og den resulterende strømmen variere periodisk med tid. Den tar, hvis ikke annet er angitt, en sinusform og karakteriseres av frekvensen og amplituden. Spenningen er gitt av amplituden  $U_0$  og sinusfunksjonen til fasevinkelen  $\omega$ . Vekselstrømmen vil følge samme frekvens men kan være faseforskjøvet på grunn av kapasitive og induktive kretselementer. De uttrykkes henholdsvis

$$U = U_0 \sin(\omega t) \quad I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.27)$$

hvor produktet  $\omega t$  kalles fasevinkelen og  $\theta$  er faseforskyvningen.

Faseforskyvning i strøm i forhold til spenning, vil gi opphav til en vinkelkomponent i motstanden. Motstand er uttrykt ved forholdet mellom spenning og strøm, men ved vekselstrøm brukes heller uttrykket impedans  $Z$ , et mer generelt uttrykk for motstand, som også dekker motstand ved både likestrøm og vekselstrøm. Strømmen kan deles i to deler, den delen av strømmen som går i retning av feltet som vil gi den reelle delen av impedans, og den komponenten som står vinkelrett på feltet og gir den imaginære delen av impedans. De to impedanskomponentene kalles henholdsvis resistans  $R$ , som er lik resistansen for en ideell motstand, og

reaktans  $X$ , og representerer motstand for ladningsbærere som ikke blir transportert i feltretningen, eller ikke transportert i det hele tatt, som i en spole og en kondensator.

Den totale impedansen er representert som en kompleks sum av den reelle og den imaginære delen:

$$Z = R + jX \quad (2.28)$$

Admittans  $Y$ , er det inverse av impedans, og det er impedansens to komponenter som gis ved impedanspektroskopi. Det kan skrives på den komplekse formen som

$$Y = G + jB \quad (2.29)$$

hvor  $G$  betegnes som konduktans, og  $B$  som suseptans.

### 2.3.2 Passive kretselementer

En materialprøve som er polykrystallinsk vil som tidligere nevnt både ha korngrenseområder og bulkområder som vil påvirke den induserte strømmen når en spenning settes over. Grenseflaten mellom elektrode og prøve kan også bidra til motstand i tillegg til elektrodene. Disse områdene kan ses på som passive kretselementer satt sammen i serie eller parallel av tre forskjellige typer, motstand, kondensator og spole.

I en ideell motstand vil en pålagt spenning gi opphav til transport av ladningsbærere i feltretningen som gir den elektriske ledningen også kalt konduktans,  $G$ . Motstanden  $R=1/G$  består kun av en reell del siden strøm og spenning vil være i fase ved vekselstrømmålinger.

En kondensator består av en ideell isolator mellom to ledere, og vil lagre ladninger når et felt settes over. Kondensatorer kjennetegnes av dens kapasitans,  $C$ , som beskriver dens evne til å holde på ladninger. Kondensatorer beskrives gjerne som to parallelle plater med et vakuum eller dielektrika imellom, og kapasitansen skrives som

$$C = \epsilon \frac{A}{L} \quad (2.30)$$

hvor  $A$  er arealet på platene og  $L$  avstanden imellom og kapasitans har benevnningen, farad,  $F$ .  $\epsilon$  med benevnning  $F/cm$ , er permitiviteten til mediumet i mellom og beskriver materialets kapasitive evne.

Ved alternerende spenning vil den resulterende strømmen være faseforskjøvet med  $90^\circ$  og bidrar dermed til den imaginære delen av impedansen. Reaktansen kan beskrives med

$$X_C = -R_C = -1/(\omega C) \quad (2.31)$$

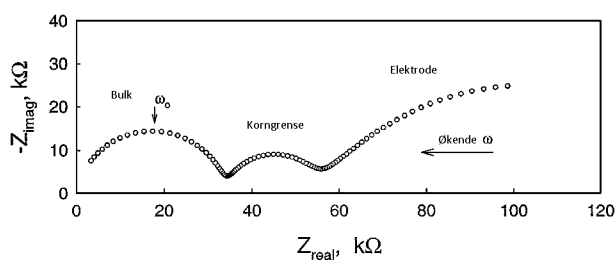
Spolen har ingen motstand eller kapasitans men er en ideell leder, og kjennetegnes med dens induktans,  $L$ . Induktans beskriver materialets evne til å indusere et felt for å hindre endringer i magnetisk felt satt opp av en strøm som passerer, og benevnningen er henry,  $H$ . Spenning over en spole vil generere et magnetisk felt normalt på feltretningen, som igjen genererer strøm vinkelrett på begge felt. Strømmen er derfor faseforskjøvet og bidrar i likhet med kondensatorer til den imaginære delen av impedans. Suseptans fra en spole skrives som

$$X_L = R_L = \omega L \quad (2.32)$$

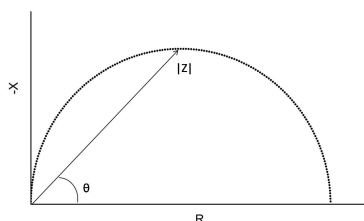
### 2.3.3 Impedanssveip

Ved et impedanssveip måles spenningen over prøven og over en kjent motstand, strømmen og faseforskyvningsvinkelen, for en serie med forskjellige inngangsfrekvenser. Programvaren som brukes korrigerer for prøveparametrene og gir admittansen til prøven. Når den reelle og imaginære delen av impedans eller admittans plottes mot hverandre på x-aksen og y-aksen, får man et Nyquistplot. Et typisk impedansplot vil kunne se ut som plottet i 2.3 under, og kan som tidligere nevnt beskrives med kombinasjoner av forskjellige passive kretselementer. For en leder som et oksid brukes som regel en parallellkobling av en motstand og en kondensator,  $(RC)$ , og i plottet kan de tre halvsirklene forklares som tre  $(RC)$ -ledd koblet i serie. Disse representerer her henholdsvis bulk, korngrense og elektrode, og kan derfor brukes til å skille ledningsevnen til hver av komponentene hvis halvsirklene kan skilles fra hverandre. I dette plottet er motstanden målt i bulk høyere enn motstanden for korngrense, noe som resulterer i en halvsirkel med større diameter. Bidraget fra elektrode, stammer enten fra motstand grunnet forskjellig ferminivå mellom kjeram og elektrode for elektroner, eller hindring av ioner ved kontaktområdet.

Et plott for en perfekt parallellkobling av en kondensator og motstand  $(RC)$ , med  $-X$  på y-aksen og  $R$  på x-aksen vil gi en halvsirkel, som i figur 2.4 på neste side. I denne figuren øker frekvensen mot origo, og ved frekvens



Figur 2.3: Et typisk impedanssveip, modifisert fra [8].



Figur 2.4: Nyquistrepresentasjon av et perfekt RC-element.

lik 0 har vi likestrøm og ingen vinkelforskyvning. Ved høyeste frekvens ved origo, kortslutter kretsen slik at kondensatoren vil bli ledende, og begge tilfeller resulterer i at  $-X$ , den imaginære delen av impedansen, er lik null. Den totale impedansen vil ha en størrelse lik vektorlengden til punktet for en gitt frekvens, og vinkelen indikerer faseforskyvningen.

Frekvensen øverst på halvsirkelen kalles den karakteristiske vinkelfrekvensen,  $\omega_0$ , som er gitt av  $1/(RC)$  for parallellkoblingen [8], se figur 2.3. Temperaturavhengigheten til frekvensen skyldes kun temperaturavhengigheten til ledningsevnen, siden de geometriske faktorene kanselleres og hvis man antar at bulk og korngrenser har lik permittivitet.

Reelle målinger vil ofte resultere i mer nedtrykte halvsirkler på grunn av variasjon i kapasitans og motstand for korn med forskjellig størrelse og orientering. For å modellere en slik nedtrykt halvsirkel brukes et konstant-fase-element (CPE), med symbol  $Q$ , og impedansen er gitt av:

$$Z_Q = Y^{-1} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (2.33)$$

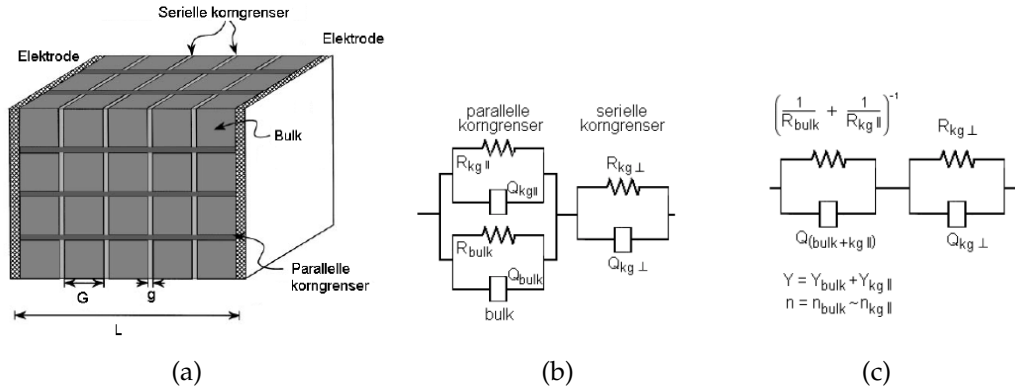
hvor  $Y_0$  er en pseudokapasitans og  $n$  kan variere mellom -1 og 1. For  $n = 0$  vil dette representere en ideel motstand, og  $n = 1$  vil være en ideell kondensator. Kapasitansen til et konstant-fase-element (RQ), med

$Q$  i parallell med en motstand  $R$ , kan ved å sette inn for  $\omega$  i likning 2.33 som den karakteristiske vinkelfrekvensen, skrives slik:

$$C = Y_0^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}-1} \quad (2.34)$$

### 2.3.4 Mursteinsmodellen og geometriske faktorer

Mursteinsmodellen presentert av Haile [9], er en modell hvor kornene i et polykrystallinsk materiale består av uniforme partikler med korgrensener som står parallelt og normalt på feltretningen, se figur 2.5a Kornstørrelsen representert ved  $G$ , er antatt å være mye større enn korgrensens tykkelse, notert som  $g$ .  $A$  og  $L$  angir elektrodeareal og prøvetykkelsen og angir den geometriske faktoren  $L/A$ . For at en ladet partikkel skal kunne krysse prøven vil den måtte krysse de serielle korgrensene mens det videre er mulighet for transport gjennom enten bulk eller de parallelle korgrensene. Dette kan derfor beskrives som en krets med de parallelle korgrensebidragene i parallell med bulk kretselementet, deretter kommer kretselementet for de serielle korgrensene. Denne kretsen kan forenkles til to kretselementer, som vist i figur 2.5.



Figur 2.5: 2.5a Mursteinsmodellen, med den tilhørende 2.5b fullstendige og 2.5c reduserte ekvivalentkretsen. Modifisert fra [9].

Ledningsevnen for de to elementene er definert som  $\sigma_i = L/(AR_i)$  og ved å sette inn for størrelses parametrene fås:

$$\frac{1}{R_1} = \sigma_1 = \frac{2g}{G} \sigma_{kg} + \sigma_{bulk} \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{R_2} = \sigma_2 = \frac{G}{g} \sigma_{kg} \quad (2.36)$$

Skal det være mulig å observere to halvsirkler kreves det at de karakteristiske frekvensene er tilstrekkelig forskjellige, mens motstandene  $R_1$  og  $R_2$  ikke kan være mange størrelsesordener forskjellig. Dette kan kun tilfredstilles ved at  $\sigma_{kg} < \sigma_{bulk}$  for materialer med normal mikrostruktur hvor  $g \ll G$ . Følgelig vil også  $\sigma_1 \approx \sigma_{bulk}$ .

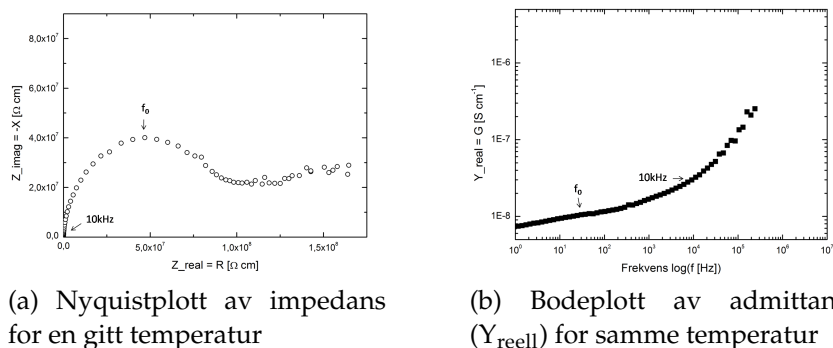
### 2.3.5 Ledningsevнемålinger

Siden impedanssveip over en rekke frekvenser er tidkrevende, kan ledningsevнемålinger som gjøres ved en konstant frekvens være et godt alternativ. Da er det viktig å kontrollere utfallet ved impedanssveip, siden den karakteristiske frekvensen for bulk- og korngrensehalvsirkelen vil flytte seg mot høyere frekvenser ved økende temperatur. Den vanligste problemstillingen ved målinger med konstant frekvens, er at det valgte målepunktet flytter seg over fra bulkhalvsirkelen til korngrensehalvsirkelen ved økende temperatur. Dermed kan man ved høye temperaturer ende opp med å måle summen av motstanden til både bulk og korngrenser. Dette kan være et problem hvis korngrensemotstanden er markant større enn bulkmotstanden, siden det kan resultere i en overgang i den totale ledningsevnen som kan feiltolkes som en endring i ladningsbærere, mens det i realiteten kun er korngrensemotstanden som dominerer.

Et annet mulig problem kan oppstå hvis den valgte målefrekvensen er for høy ved lave temperaturer slik at punktet flytter seg svært nærme origo og nærmer seg frekvensen hvor kondensatorelementet i RQ-elementet kortslutter. Det kan føre til feilaktige målinger ved høye frekvenser som nærmer seg origo, grunnet lekkasjestrøm som begynner å gå gjennom kondensatorleddet rett før den kortslutter. Dette kan ses ved å plote den reelle delen av admittansen mot frekvens i et Bodeplot, hvor admittansen blir tydelig større for høye frekvenser sammenliknet med admittansen ved den karakteristiske frekvensen (figur 2.6). Dette kan resultere i en målt ledningsevne som er høyere enn bulkledningsevnen.

## 2.4 Karakteriseringsmetoder

Ved karakterisering av syntetiserte prøver finnes det mange forskjellige valg i karakteriseringsmetoder. Røntgendiffraksjon vil kunne gi gode data for celleparametre og krystallstruktur, mens elektronmikroskop egn seg best for komposisjonsanalyse og karakterisering av mikrostruktur.



Figur 2.6: Figurene viser hvordan den målte ledningsevnen ved 10kHz er større enn for den karakteristiske frekvensen, til tross for at punktet befinner seg på den antatte bulkhalvsirkelen.

Sekundærfaser med liten volumprosent vil gi for liten intensitet i diffraksjonsmønsteret fra røntgendiffraksjon men kan oppdages ved å undersøke prøven med elektronmikroskop. I denne oppgaven er røntgendiffraksjon, sveipeelektronmikroskopi og mikrosonde brukt, og her vil disse konseptene kort bli forklart.

### 2.4.1 Røntgendiffraksjon, XRD

Røntgenkarakterisering er en karakteriseringsmetode hvor spektra fra diffrakterte røntgenstråler analyseres. Strukturen til fasen eller fasene, vil gi karakteristiske refleksjoner basert på lengde mellom symmetriplanene som finnes og diffraksjonsspektrene sammenliknes så med kjente spektre fra en database. Røntgenstrålen som brukes, dannes ved å akselerere elektroner fra et oppvarmet filament, mot en metallanode som vil sende ut blant annet røntgenstråler når den blir truffet.

Krystallstrukturen vil gi refleksjoner i henhold til Bragg's lov:

$$2d\sin(\theta) = \lambda$$

hvor  $d$  er avstanden mellom to symmetriplan,  $\lambda$  er bølgelengden og  $\theta$  vinkelen mellom symmetriplanet og innkommende stråle. Med et diffraktometer av type Bragg-Brentano, står detektoren i samme vinkel i forhold til prøven som inngangstrålen. På den måten vil kun stråler som kommer i fase og har samme refleksjonsvinkel som inngangsvinkel bli detektert. Diffraktogrammet inneholder intensiteten hvor hver vinkel  $\theta$

og hver topp representerer en avstand mellom to symmetriplan. Spekteret sammenliknes med kjente spektre som finnes i databaser, for å avgjøre hvilke faser pulveret inneholder refleksjoner fra.

### 2.4.2 Sveipeelektronmikroskop, SEM

Med et sveipeelektronmikroskop sveipes overflaten av en prøve med en elektronstråle. Mikroskopet består av elektronkanon, linsesystemer og detektorer for elektroner og røntgenstråling. Elektronstrålen treffer atomene på overflaten som en fokusert stråle med valgt spotstørrelse og trenger ned noen nanometer i en dråpeform. Strålen vil gi opphav til røntgenstråler, løsrevne og reflekterte elektroner. Detekterte elektroner vil gi et bilde av prøvens topografi og fasekontrast, og røntgenstrålingen kan brukes til en kvalitativ sammensetningsanalyse.

Det skilles mellom sekundærelektroner (SE) som av definisjon er elektroner med mindre enn 50 eV og som vanligvis er elektroner løsrevet av materialet, og tilbakespredte elektroner (BSE) som er elektroner reflektert fra strålen. Sekundærelektronene blir kun løsrevet fra atomer nærme overflaten ved overføring av energi fra elektroner i den inngående strålen, mens de tilbakespredte elektronene kan bevege seg dypere i prøven før de blir reflektert tilbake. Sekundærelektronene har som regel mye høyere intensitet men mye lavere energi enn tilbakespredte elektroner. Bildet dannet av tilbakespredte elektroner gir god fasekontrast, mens sekundærelektroner gir et bedre topografisk bilde. Intensitet av tilbakespredte elektroner vil være forskjellig ved tunge elementer og kontrastforskjellene i bildet kan brukes til å indikere forskjellige faser, mens forskjellen i intensiteten fra sekundærelektronene som kommer fra overflaten, danner et topografisk bilde, siden vinkler, kanter og flater vil få forskjellige gråtoner.

I en SEM er det vanligvis to elektrondetektorer. En Everheart-Thornley detektor har et Faradayskjold for å kunne skille mellom lavenergetiske og høy energetiske elektroner, og brukes hovedsakelig for sekundærelektroner. Siden reflekterte elektroner (BSE) har for liten intensitet for en E-T detektor er det også installert en egen detektor for tilbakespredte elektroner (SSD-detektor). Denne er større i areal og er formet som en symmetrisk ring over prøven, rundt elektronkanonen. I tillegg til de to elektrondetektorene finnes det også røntgendetektor i SEM-en. På denne måten er det mulig å gjøre en kvalitativ undersøkelse av sammensetningen i prøven, på bakgrunn av karakteristisk stråling fra konstituentene i et område eller



et spesifikt punkt. Den karakteristiske strålingen gir elementet fra sammenligning med en database, og intensiteten indikerer mengdeforholdet.

Det finnes to typer røntgendetektorer, EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector) og WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Detector). EDS-detektoren består av en halvlederkrystall som lager elektron-hull par ved bestråling. Energien for å lage paret er karakteristisk og man kan da måle ladningspulsen som blir skapt for å finne energien til røntgenstrålene. WDS-detektoren finner de forskjellige energiene og bølgelengdene ved røntgendiffraksjon. Sistnevnte detektor gir mer nøyaktige analyser men tar mye plass, og i SEM apparatet som ble brukt detekteres strålingen med en EDS detektor.

### 2.4.3 Mikrosonde

En mikrosonde er på mange måter det samme som et sveipeelektronmikroskop, SEM. De emmiterte røntgenstrålene kan fanges opp i en EDS detektor, som i en SEM, men i mikrosonden blir de diffraktert med krystallspektrometre og detektert med WDS detektorer. I et krystallspektrometer er det en krystall som bryter bølgene og de forskjellige bølgelengdene kan lettere skilles fra hverandre med en detektor. Først må detektoren kalibreres, og ved kalibrering stilles detektoren og krystallen i riktig posisjon med en prøvestandard, og det brukes en detektor for hvert element som prøven inneholder. Standardene består av materialer som inneholder det ønskede elementet i en kjent mengde og tetthet og både oksider og metaller benyttes.  $dC/dI$ , antall tellinger fra prøven som funksjon av strøm i elektronstrålen, blir så sammenliknet for å finne vektprosenten, wt%, til elementene. Forskjellige krystaller og forskjellige vinkler bryter strålene forskjellig, og store krystaller burde brukes ved små konsentrasjoner, siden det gir høyere intensitet på signalet.

Tilbakespredte elektroner (BSE) brukes for å se på prøven og finne ønskelige punkter for sammensetningsanalyse med elektronstrålen. En enkel EDS detektor kan benyttes for å se hvilke elementer som finnes i sammensetningen. Under analysen måler man C/s/nA i et spesifikt antall sekunder og lengre analysetid vil gi mer nøyaktige resultater. Vektprosent til elementene kalkuleres utifra teoretisk tetthet på materialet, og hvis analysen ikke summerer opp vektprosentene (wt%) til 100%, vil det omregnes for å summere til 100% og deretter beregnes atomprosenten utifra dette. Dette kan skje hvis strålen støter på en pore eller et element som det ikke er stilt inn en detektor for.

## 2.5 Kvantemekanisk modellering

Tetthetsfunksjonalteori (DFT) bygger på Hohenberg og Kohns teoremer fra 1964. Metoden skiller seg fra tidligere metoder for kvantemekaniske beregninger først og fremst ved at det ikke er den fulle bølgelikningen som skal løses, grunntilstandsenergiene finnes i stedet ved å bruke elektronfordelingen som funksjon i energifunksjonal.<sup>1</sup> Hohenberg og Kohn viste at det i prinsippet er mulig å finne den eksakte energien til grunntilstanden med kun den eksakte elektrontettheten.

Elektrontetthetsfordelingen inneholder betydelig mindre informasjon enn den fulle bølgefunksjonen, som er en funksjon av de romlige koordinatene til  $N$  elektroner og kan skrives som  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , mens elektrontettheten kun er en funksjon for hele rommet  $n(\vec{r})$  [10]. Det er likevel en del vanskeligheter, og mange forenklinger må legges til grunn for å løse mangepartikkelproblemer på denne måten. DFT kalles en grunntilstandsteori, fordi kun grunntilstanden kan beskrives. Det finnes mange forskjellige modelleringsmetoder basert på DFT, og noen er *ab initio* metoder<sup>2</sup>, mens andre bruker empirisk data for å tilpasse og korrigere resultatene best mulig. Teorien til dette delkapittelet er hentet fra boken *A Chemist Guide to DFT* [11] hvis ikke annet er oppgitt.

### 2.5.1 Mangepartikkelproblemet

Schrödingerlikningen, likning 2.37 kan brukes til å beskrive vekselvirkende atomer i et system. Partikler blir beskrevet ved bølgefunksjoner,  $\Psi_i$ , og ved å løse den fullstendige Schrödingerlikningen kan man finne alle egen-skaper til et system av atomer.

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.37)$$

Hamiltonoperatoren består av operatorer som beskriver kinetiske energier og vekselvirkninger mellom partiklene utifra posisjonen, og skrives som:

$$\hat{H} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (2.38)$$

De to første leddene i Hamiltonoperatoren representerer den kinetiske energien til henholdsvis nukleonene og elektronene. Deretter kommer

---

<sup>1</sup>En funksjonal likner en funksjon, men i stedet for å sette inn en verdi i en funksjon (som f.eks.  $x$ ) som vil gi en verdi (f. eks.  $y$ ), settes en funksjon inn i en funksjonal.

<sup>2</sup>*ab initio*, betyr fra starten av, det vil si at alt er utledet fra grunnprinsipper uten å ta i bruk empirisk data

vekselvirkninger mellom elektroner og kjernen, frastøtning mellom elektronene og nukleonvekselvirkning. Ved å sette inn den eksakte bølgefunksjonen i Hamiltonoperatoren i likning (2.37), vil en finne egenverdien til dette egenverdiproblemet, som er energien til den tilstanden bølgefunksjonen representerer.

Dessverre er mangepartikkelproblemene som vanlige atomer og molekyler byr på, altfor komplekse til at det er mulig å få eksakte løsninger. Derfor må en bruke forskjellige tilnærminger for å gjøre oppgaven mulig å løse, og den første tilnærmingen i alle metoder er Born-Oppenheimer tilnærmingen (BO). Den benytter seg av det faktum at massen til elektronene i et atom er forsvinnende liten i forhold til massen til nukleonene, slik at det kan antas at kjernen er stasjonær og elektronene beveger seg i et felt satt opp av den. Resultatet er at en kan se bort ifra den kinetiske energien til kjernene og vekselvirkningene mellom kjernene kan settes konstant. Dermed er det kun den såkalte elektroniske delen av likningen som må løses, og likningen kan kortes ned til:

$$\hat{H}_{elec} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{Rr}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

For å løse den elektroniske delen av mangepartikkelproblemet finnes det forskjellige metoder, som Hartree-Fock en metode basert på å løse likningen for bølgefunksjonen, og Thomas-Fermi og DFT som bruker elektrontettheten som funksjon.

### 2.5.2 Tetthetsfunksjonalteori, DFT

Thomas-Fermi teorien presentert i 1927 er en modell hvor den kinetiske energien uttrykkes med elektrontetthetsfunksjonen, mens frastøtning og vekselvirkninger ble beregnet med klassiske uttrykk, som Coulombfrastøtning [11]. Det er også blitt bevist at det finnes en unik tetthet som minimerer energien, noe som betyr at variasjonsprinsippet er gyldig [12]. Idéen om at elektronfordelingen kunne brukes som utgangspunkt til å beregne energien til systemet, tok Walter Kohn med seg, og han spurte seg selv om det prinsipielt var mulig å beregne den eksakte energien med kun en funksjonal av nettopp elektronfordelingsfunksjonen [13]. Dette la grunnlaget for Hohenberg-Kohn teoremet.

**Teorem:** Grunntilstandstettheten  $n(\mathbf{r})$  til et bundet system av vekselvirkende elektroner i et eksternt felt  $V_{ekst}(\mathbf{r})$ , definerer unikt dette potensialet [13].

Dette første teoremet stadfester muligheten for å bruke elektrontetthetsfordeling som variabel for å finne energien til et ikke-degenerert grunntilstandssystem. Teoremet sier at for et system av partikler som beveger seg i et eksternt potensial  $V_{ekst}$ , vil det eksterne potensialet være en unik funksjonal av elektronfordelingsfunksjonen, med andre ord; to forskjellige potensial, som ikke bare skilles av en konstant, kan ikke gi den samme elektrontettheten. Siden Hamiltonoperatoren bestemmes av dette potensialet, betyr det at den fullstendige mangepartikkel-grunntilstanden også er en unik funksjonal av elektronfordelingen og den korrekte tettheten definerer den korrekte bølgefunksjonen, se likning 2.43 [11].

Gjennom Hohenberg og Kohns arbeid ble teorien videre utviklet og de kom med et bevis på at variasjonsprinsippet kunne brukes med prøvefunksjoner for elektrontetthetsfunksjonen i stedet for bølgefunksjonen som bekreftet at variasjonprinsippet ville gi den riktige grunntilstanden med en elektronfordelingsfunksjonal [13]. En universell funksjonal av elektrontettheten  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ , som ikke er avhengig av det eksterne potensialet  $V_{ekst}$  satt opp av atomkjernene gir et uttrykk for totalenergien,  $E[n(\mathbf{r})]$ :

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + E_{ekst}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

som minimeres av grunntilstandselektrontettheten,  $n_0(\mathbf{r})$ , og hvor  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$  inneholder den kinetiske energien og vekselvirkningen mellom elektronene:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (2.41)$$

Den klassiske Coulombvekselvirkningen  $J[n(\mathbf{r})]$  kan så separeres fra de ikke-klassiske elektron-elektronvekselvirkningene  $E_{ikl}[n(\mathbf{r})]$ , slik at:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{ikl}[n(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

Av disse er det kun uttrykket for  $J[n(\mathbf{r})]$  som er kjent.

I samarbeid med J.L. Sham utviklet Kohn *Kohn-Sham*-likningene, som var første steg mot en praktisk utnyttelse av DFT. Utviklingen bestod i å uttrykke elektrontettheten med et sett ikke-vekselvirkende partikkelorbitaler, istedet for å bruke en elektronskymodell for å finne elektrontetthetsfunksjonen.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.43)$$

Partikkelorbitalene for det ikke-vekselvirkende systemet defineres gjennom *Kohn-Sham*-likningene, (2.43 2.44 2.45). Disse egenverdilikningene er relatert til hverandre og må løses iterativt under *self-consistency*. Ved å variere elektrontetthetsfunksjonen varierer man energien og det effektive feltet som settes opp, som kan brukes til å finne orbitalene, og dette fortsetter til grunntilstanden er oppnådd.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}} + V_{\text{KS}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{r}]\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

Orbitalene betegnet med  $\psi_i(\mathbf{r})$  har en orbital energi  $\varepsilon_i$  er definert av Kohn-Sham-potensialet,  $V_{\text{KS}}$ , som er gitt ved:

$$V_{\text{KS}} = V_{\text{ekst}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.45)$$

der  $V_{\text{Hartree}}$  er Hartreeleddet. Dersom en klarer å bestemme de ulike bidragene til KS-potensialet, kan en-partikkelorbitalene i likning 2.44 bestemmes som gir grunntilstandselektrontettheten gjennom likning 2.43.

Ved å løse KS-likningene og finne den ekstakte tetthetsfunksjonen for et ikke-vekselvirkende system kan en større del av uttrykket for den kinetiske energien finnes eksakt, og de to ukjente funksjonalene som står igjen er bidraget til den kinetiske energien fra vekselvirkningen  $T_{\text{C}}[n(\mathbf{r})]$  og de ikke-klassiske frastøtningsbidragene. Disse uttrykkes som *exchange-correlation* energien, likning 2.46. Energien knyttes til et potensial  $V_{\text{XC}}$ , exchange-correlation potensialet.  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  er det eneste gjenstående approksimative leddet i energifunksjonalen for det totale systemet. Energien inneholder differansen mellom den korrekte energien og energien som kan kalkuleres nøyaktig for et ikke-vekselvirkende system.

$$E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \equiv [T_{\text{e}}[n(\mathbf{r})] - T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})]] + [E_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] - J[n(\mathbf{r})]] = T_{\text{C}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ikl}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.46)$$

Den totale energifunksjonalen kan da finnes ved å sette inn i likning 2.40, og uttrykkes ved:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ekst}}(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

### 2.5.3 Exchange-Correlation approksimasjoner

En enkel approksimasjon *Local Density Approximation*, LDA, ble foreslått av Kohn og Sham for å kalkulere  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  [14]. Elektrontettheten beskrives lokalt i et gitt punkt som en uniform elektrongass med lik elektrontetthet som det beregnede systemet, og energien for elektrongassen skrives

## Kapittel 2. Teori

---

$\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$  i det gitte punktet. Utrykket for energien blir da:

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

Denne modellen beskriver godt elektrontettheten i det gitte punktet og de lokale egenskapene som følger, men den kommer til kort når det gjelder mer langtrekkende egenskaper. I systemer hvor elektrontetthetsfunksjonen endres sakte i utstrekninger eller oppfører seg som en elektronsky vil dette gi gode resultater, men LDA er kjent for å overestimere bindinger som kan resultere i lave gitterkonstanter.

LSD, *Local Spin-Density approximation*, bruker samme prinsipp som LDA, men en har to forskjellige elektrontetthetsfunksjoner for elektroner med spinn opp og ned. Dette gir en funksjonal som avhenger av to tetthetsfunksjoner i stedet for en. Men fleksibiliteten er god å ha når systemet har et åpent elektronskall eller er spinnpolarisert, som  $O_2$ -molekylet.

GEA, Gradient Expansion Approximation, er en foreslått videreutvikling av LDA. Her brukes også gradienten til tettheten, som gir bedre beskrivelse av en ikke-homogen fordeling. Dette brukes til å skaffe neste ledd i Taylor-utviklingen av den lokale tettheten. Videre forbedring førte til GGA, Generalized Gradient Approximation. Tilnærmingen baserer seg på en faktor som kan vekte intergralet av forskjellige tettheter og gradienter.

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

Både semi-empiriske og ab-initio tilnærminger av GGA finnes, og det er disse GGA-tilnærmingene som har gjort DFT til en suksess, selv om LDA fremdeles brukes i mange sammenhenger. Ved modellering av krystallstrukturer er ofte de to tilnærmingene PW91 [15] og PBE [16] brukt, og det er PBE-funksjonalen som er brukt i denne oppgaven. GGA gir ikke overbinding slik som LDA, men kan derimot underbinde i enkelte systemer. I tillegg er det særs vanlig at det kalkulerede båndgapet blir underestimert.

En annen aproksimasjon verdt å merke seg er hybridfunksjonalen,  $E_{XC}^{\text{hyb}}$ . Disse er en miks av exchange-energien kalkulert med eksakte KS partikkelorbitaler,  $E_X^{\text{KS}}$ , og exchange-correlation-energi fra GGA,  $E_{XC}^{\text{GGA}}$ ;

$$E_{XC}^{\text{hyb}} = \alpha E_X^{\text{KS}} + (1 - \alpha) E_{XC}^{\text{GGA}}. \quad (2.50)$$

Her er  $\alpha$  parameteren som bestemmer vektingen mellom de to kalkulerte energiene, og den bestemmes av semi-empiriske data [10]. Denne approksimasjonen er nylig utviklet og er ikke like mye studert som GGA per dags dato.

### 2.5.4 Basisfunksjoner

I den iterative self-consistency sirkelen brukes bølgefunksjonene (spinnor-bitalene) til elektronene. For å finne best mulige funksjoner trengs et best mulig basissett av funksjoner, som det lages lineærkombinasjoner av. Et stort basissett gir rom for god tilnærming, men det bruker mye regnetid. Derfor er det viktig med et kompromiss som gir best mulig resultat i forhold til mengden arbeid, slik at det blir effektivt. Det er også viktig at egenskapene ikke blir påvirket av basissettet, slik at det best mulig kan representere den faktiske bølgefunksjonen. Bølgefunksjonen har forskjellig natur nærme kjernen i et atom og mellom atomer. I nærheten av atomene er funksjonene, og deres potensial, som forventet ganske lik atomorbitalene, mens mellom atomene er funksjonene og potensialet glatte og lite varierende.

For krystallstrukturberegninger er de tre mest brukte basissettene LCAO, LAPW og PW [10]. LCAO står for linear combination of atomic orbitals, og atomorbitalene for enkle elektroner lineærkombineres for å finne bølgefunksjonen. I HF modellering brukes som regel LCAO basissettet, som gir en god tilnærming til molekylorbitaler (MO). PW (plane waves), planbølger er et annet mulig basissett, og gir bedre utgangspunkt for bølger med mindre variasjon enn det som finnes ved kjernen. Planbølger er løsninger av Schrödingerlikningen for frie elektroner. En tredje mulighet er å bruke en kombinasjon av LCAO og PW, slik som LAPW (linearized augmented planewave) metoder gjør. *Projector augmented wave* metoden, (PAW), er en generalisert metode av LAPW, og vil bli forklart i avsnitt 5.1.1.





# Kapittel 3

## Litteratur

### 3.1 Elektriske egenskaper

#### 3.1.1 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ som blandet elektron- og protonleder

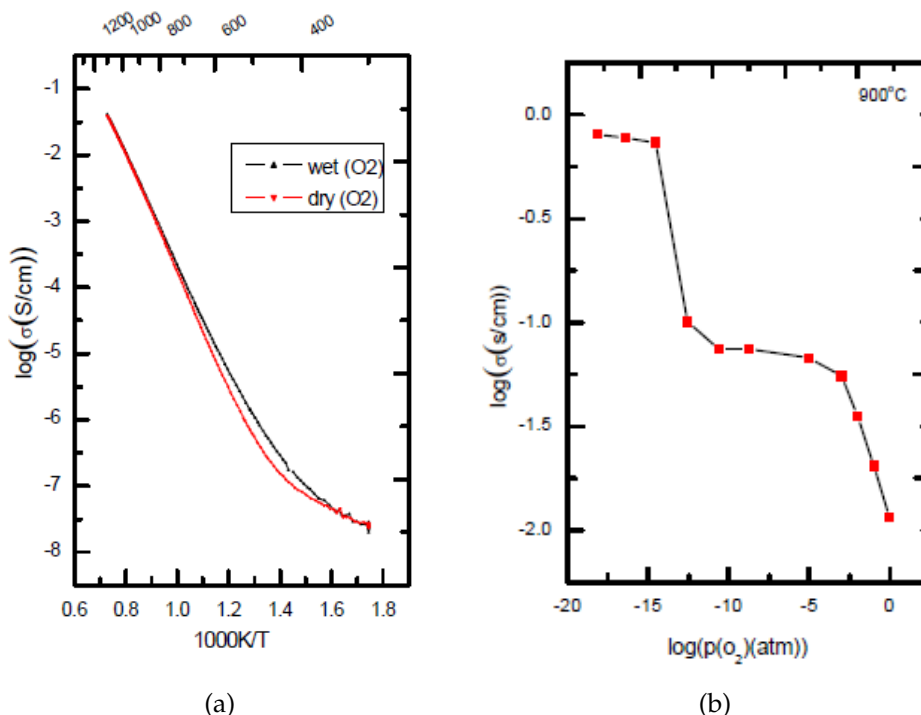
Ledningsevnen til  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og den reduserte fasen  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  er tidligere blitt studert i et arbeidet utført av Wen [1]. Prøvene ble syntetisert med faststoff metoden, sintret ved  $1250^\circ\text{C}$  og karakterisert med XRD og SEM. Ledningsevнемålinger ble gjennomført som funksjon av temperatur og partialt gasstrykk for oksygen og vanndamp. Karakterisering med XRD viste samsvar med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  spekteret fra Wadsley [17], mens SEM-bilder viste en liten konsentrasjon med Ti-rik sekundærfase. Kvalitative EDS-målinger på korn av hovedfasen tydet på at det fantes en viss overstökiometri av Nb i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -fasen.

De viktigste resultatene fra den tidligere gjennomførte studien presenteres i figur 3.1. Forskjeller i ledningsevnen ved våt og tørr atmosfære, indikerte at hydratisering bidro til en økt transport av ladningsbærere. Vanndampeffekten forsvant gradvis ved økende temperatur mot  $700^\circ\text{C}$ , hvor ledningsevнемålingene virket dominert av elektronisk ledningsevne, figur 3.1a. Isotopeffekter under  $700^\circ\text{C}$  og transporttallmålinger bekreftet også en protonledningsevne i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , og transport av protoner var høyest ved  $500^\circ\text{C}$ . Hydratiseringen ble modellert til å være eksoterm, med  $\Delta H_{hyd} = -73 \text{ kJ/mol}$  [1].

Utifra disse karakteriseringene, ble det konkludert med at materialet var dopet med en konstant konsentrasjon av  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$ . Donorkonsentrasjonen var antatt å være kompensert av oksygeninterstitielle ved høye partialtrykk av oksygen, og elektroner ved mer reduserende atmosfære. Led-

### Kapittel 3. Litteratur

ningsevnen hadde en  $pO_2$ -avhengighet på  $-1/4$ . Dette stemte med en økning i elektronkonsentrasjonen som følge av at interstitielle oksygenatomer trekker ut av strukturen til omgivelsene som oksyngengass. Ved videre redusering, flatet den elektroniske ledningsevnen ut, før den steg raskt som resultat av en faseovergang til den reduserte fasen  $TiNb_2O_6$  [1], figur 3.1b. Defektmodellen som ble presentert for disse resultatene ble presentert i delkapittel 2.1.6.



Figur 3.1: 3.1a Ledningsevnen for  $TiNb_2O_7$ , som funksjon av invers temperatur ved 10kHz målinger i tørr og fuktet oksygen, og 3.1b som funksjon av  $pO_2$ , hentet fra [1].

Et annet ledningsevnestudie av  $TiNb_2O_7$  er også tidligere blitt utført av Lashtabeg et al., Det ble målt en ledningsevne på  $1,7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  i luft ved  $900^\circ\text{C}$  [18], som betyr at de to studiene er i overenstemmelse. Den reduserte fasen,  $TiNb_2O_6$ , har blitt undersøkt for mulig anvendelse som strømmottaker til bruk i SOFC-anoder, og forsøk har vist en relativt høy elektronisk ledningsevne for  $TiNb_2O_6$ , og det er funnet liten termisk ekspansjon i materialet [18]. Systemene mellom  $Nb_2O_5$  og  $TiO_2$  er også blitt undersøkt for bruk til oksygensensorer. Den markante endringen i ledningsevne ved reduksjon av fasene, kan brukes til å indikere

oksygentrykket [19]. Det er i tillegg rapportert eksperimentielle verdier for båndgap på ca 3eV for både  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  og  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [20]

## 3.2 Struktur og fasediagram

### 3.2.1 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -strukturen

$\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er en av de tre ternære fasene som finnes i  $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  systemet, og strukturen ble først beskrevet av A.D. Wadsley [21]. Strukturen ble vist å være relativt komplisert og enhetscellen hadde lite symmetri. Enhetscelledimensjonene ble funnet med brytningsindekser fra XRD, mens atomposisjonene ble identifisert fra elektrontettheten ved å bestråle syntetiserte enkrystaller og kartlegge refleksjonene fra h0l planet [17]. Krystallografisk data fra dette arbeidet er listet i tabell 3.1 [17], og strukturen er illustrert i figur 3.2. Wadsley er kjent for konseptet "blokk strukturer" [21]. Disse blokkstrukturene består av plater med hjørnedelende oktaedre, som kan settes sammen på forskjellige måter. Ved å variere antallet polyedre som er hjørnedelende og kantdelende vil det gi forskjellige oksidasjonstilstander for kationene. Wadsleys arbeid startet med tanken om at ikke-støkiometri kunne være strukturelt tilpasset med uordnede rekker satt sammen av blokker eller plater med ordnet struktur, i motsetning til å forklare under- og overstøkiometri med punktdefekter. Den første blokkstrukturen han avdekket var nettopp  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Plater bestående av 9 hjørnedelende oktaedre er satt sammen slik at oktaedrene i kantene blir hjørnedelende, se figur 3.2. Dette gir en stor enhetscelle med  $Z=6$ , i et monoklint krystall-system med fem forskjellige Wykoffposisjoner for kationene [17].

### 3.2.2 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ systemet og fasediagram

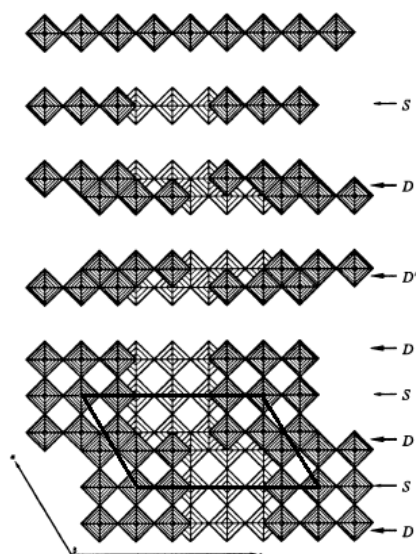
Fasediagrammet for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ -systemet er gitt i figur 3.3.  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , er niobatstrukturen ved vanlige trykk, og er referert til som  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . For  $\text{TiO}_2$  er det indikert faststoff løselighet av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Det er funnet at  $\text{TiO}_2$  løser  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  opp til 8-11 mol% som ga økende celleparametre i rutilstrukturen [22]. Ved høyere konsentrasjoner av Nb i oksiderende atmosfære er det vist at en ny fase skilles ut, identifisert som  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [23]. Løselighetsgrensen for faststoffløsning av  $\text{NbO}_2$  ( $\text{Nb}^{4+}$ ) i  $\text{TiO}_2$ , er gitt ved  $\text{Ti}_{0,15}\text{Nb}_{0,85}\text{O}_2$  [24]. Den neste fasen i fasediagrammet, er  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  som er funnet å krystallisere ut i en monoklin og en ortorombisk struktur [17]. I tillegg

### Kapittel 3. Litteratur

---

Tabell 3.1: Krystallografiske data for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , hentet fra ICSD og modifisert med hensyn på kationbetegnelse. [17]

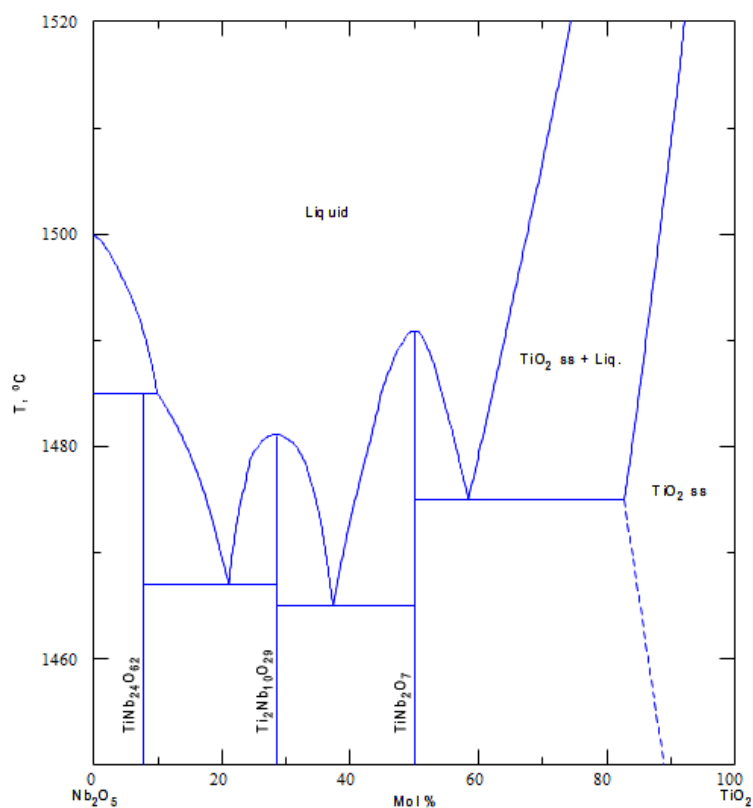
Unit	Cell	11.93	3.81	20.44	90.0	120.16	90.0
Vol	803.29						
Z	6						
Space Group	A 1 2/m 1						
SG Number	12						
Cryst Sys	monoclinic						
Pearson	mS60						
Wyckoff	i14 b a						
Atom	#	OX	SITE		x	y	z
Me	1	1,25	4	i	0.6369	0	0.0771
Me	2	1,25	4	i	0.3723	0	0.2946
Me	3	1,25	4	i	0.3658	0	0.1086
Me	4	1,25	2	a	0	0	0
Me	5	1,25	4	i	0.004	0	0.1855
O	1	-2	4	i	0.002	0	0.094
O	2	-2	2	b	0	0	0.5
O	3	-2	4	i	0.003	0	0.285
O	4	-2	4	i	0.201	0	0.055
O	5	-2	4	i	0.213	0	0.248
O	6	-2	4	i	0.803	0	0.129
O	7	-2	4	i	0.414	0	0.021
O	8	-2	4	i	0.577	0	0.378
O	9	-2	4	i	0.402	0	0.214
O	10	-2	4	i	0.59	0	0.158
O	11	-2	4	i	0.379	0	0.399



Figur 3.2: Skjematisk oversikt over oppbygningen av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -strukturen med oksygenoktaedre i 3x3-blokker. Enhetscellen er markert. Modifisert fra [21].

finnes det enda en fase i  $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -systemet med en høyere andel niob,  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$  [17].

$\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  både i sin monokline og ortorombiske form, er strukturelt relatert til hverandre. Titanniobat-fasene i fasediagrammet er vist å utgjøre en serie av strukturer som alle er oppbygd av forskjellige oktaederblokker satt sammen, og er derfor en del av en homolog serie som også kalles krystallografiske skjærfaser [26].  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ , forble uopptdaget noen år etter de første oppdagelsene, grunnet likheter i de to strukturene  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Med XRD viste det seg umulig å indikere noe annet enn  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -strukturen, og tidligere ble det antatt at dette betydde faststoffløsning av Ti i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [21].  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ble begge funnet å inneholde en tetraederposisjon, hvor tetraederet koblet sammen fire blokker av oktaedre [27].



Figur 3.3: Fasediagram for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$  systemet, hentet fra [25]

### 3.2.3 Koherent sammenvekst av forskjellige titanniobat-strukturer

Strukturer bygget opp av større blokkenheter fører til flere oktaedre som kun deler hjørner, og dermed gir et høyere forhold mellom oksygen og kationer og vil kunne ha en økende mengde Nb i systemet. Størrelsen på blokkene er vist å øke i strukturene som har et høyere innhold av Nb [17]. Wadsley påpekte at titanniobat-strukturene kunne sees på som ideelle strukturer som representerer den mest symmetriske oppbygningen av oktaederblokker med korrekt støkiometri mellom kationer og oksygen [17]. Ingen strukturstudier av disse fasene er gjort ved høye temperaturer, men fasenes evne til å gro koherent sammen har blitt studert med transmisjons elektronmikroskopi (TEM) av Allpress [28]. I fasediagrammet, figur 3.3, er det en eutektisk fase med støkiometri  $5\text{TiO}_2 \cdot 8\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Denne fasen ble

vist å ikke være stabil, og ved sakte nedkjøling av en smelte med denne sammensetningen, ble det dannet to faser;  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  og  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Ved rask nedkjøling av denne smeltefasen, ble derimot en lagdelt sammenvekst av de to fasene observert. Den monokline formen av  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  ble hovedsaklig detektert, men det ble også funnet enkelte områder med den ortorombiske strukturen. Strukturene ble vist å kunne gro sammen planvis, grunnet kompatible plan i den ene enhetscelleretningen (h0l), på lik linje med planene i utgangsstrukturene. Koherent vekst mellom lag av forskjellige strukturer og mulighet for dannelsen av større enhetsceller med to opphavsstrukturer satt sammen til en, ble funnet mellom de mer niobrike strukturene. Allpress påpekte at ved å kombinere forskjellige mengder av disse lagene, ordnet eller uordnet, er det mulig å observere alle former for sammensetning mellom titan og niob, uten å anta vakante posisjoner eller interstitielle atomer for korrekt støkiometri. Allpress antok at drivkraften for å ordne skjærplanene sannsynligvis er liten, og at lang tid under høye temperaturer ville være nødvendig for å oppnå en homogent ordnet struktur av slike sammenvokste faser. For sammensetninger mellom  $\text{TiO}_2$  og  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ble det antatt at sammenvekst ikke ville kunne finne sted siden rutilstrukturen ikke er bygd opp på samme måte som titanniobatstrukturene [28].

### 3.2.4 Kationuorden

I  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er det 18 kationplasser i en enhetscelle, hvor 6 er fylt med titan og 12 med niob.  $\text{Ti}^{4+}$  og  $\text{Nb}^{5+}$  har tilnærmet lik ioneradius og er begge som oftest 8-koordinert, og de har derfor tradisjonelt vært antatt å kunne substituere hverandre isomorft i krystallinske materialer [17].  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ble tidligere referert til som et materiale med uordnet kationstruktur siden XRD, og TEM studier har ikke vist brytninger oppstått fra ordning av kationene. Alle kationposisjonene i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -strukturen er oktaederposisjoner, hvor forskjellene ligger i hvilken grad oktaedrene er satt sammen kantdelende eller hjørnedelende. Dette gir opphav til forskjeller i kation frastøting mellom nærliggende kationer og forskjellig effektivt potensial etter hvordan oksygene er delt mellom kationer. Det er 5 forskjellige Wykoffposisjoner for kationene i den perfekte strukturen. Cheetam og Von Dreele fant med nøytrondiffraksjon at kationstrukturen likevel hadde en form for prosentvis gjennomsnittlig ordning [29], og modellering utført av Gasperin sier det samme [30]. Deres resultater for de forskjellige Wykoffposisjonene er listet i tabell 3.2

Tabell 3.2: Prosentvis Ti-okkupasjon, målt med nøytrondiffraksjon [29], og beregnet [30]

Ti-okkupasjon %	[29]	[30]
M1	33,80	28,00
M2	64,50	64,00
M3	26,00	28,00
M4	14,00	19,00
M6	20,60	19,00

Ved total uorden vil hver plass være 1/3 okkupert av Ti og 2/3 av Nb, men i disse artiklene ble det hevdet at Ti-ioner vil okkupere opp til 64% av den posisjonen som dannes av det koordinasjonspolyeder som deler flest kanter og hjørner, M2 (fire delte kanter og to delte hjørner). Disse posisjonene er klart mest gunstig for Ti basert på valensforskjellen til niob og titan. Små forskyvninger i strukturen vil likevel kunne endre potensialet for posisjonene, og begge kationene har stor plass innad i oktaedrene til å forskyve seg i forskjellige retninger [17]. 1:2 støkiometrien mellom Ti og Nb går derimot ikke opp i antall forskjellige Wykoffposisjoner for kationer, det er derfor klart at det til tross for en viss ordning i fordelingen av kationer, vil være stor uorden i posisjonsokkupasjon og det er kun mulig å snakke om prosentvis okkupasjon som et snitt for hele strukturen.

Det er også verdt å merke seg at N.G. Eror fant ved ramanspektroskopi et refleksjonsbånd med svak intensitet i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , som ble antatt å stamme fra niobkationer i tetraederposisjoner basert på likheten med spektre fra  $\text{YNbO}_4$ , hvor niob ligger i tetraederposisjoner [31]. Det ble foreslått en tetraederposisjon dannet av oksygenatomer i kanalene hvor oktaederplatene kobles sammen. Dette likner situasjonen i  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  hvor du har tetraederposisjoner. Bånd innad i oktaedrene har i tillegg blitt funnet å være sterke sammenliknet med gitterenergien for oksider som inneholder Ti, Nb og W [32].

#### 3.2.5 Reduksjon

Det er fastlått at det er lettere å redusere  $\text{Nb}^{5+}$  til  $\text{Nb}^{4+}$  enn  $\text{Ti}^{4+}$  til  $\text{Ti}^{3+}$ , og det teoretiske vektapet fra  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  til den reduserte fasen indikerer at et oksygenatom fjernes og reduserer Nb til  $\text{Nb}^{4+}$  [24]. Den fullstendig reduserte fasen er  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  med rutil-type struktur [24].  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  er vist



### 3.2 Struktur og fasediagram

Tabell 3.3: Tabell hentet fra [24], som viser sammensetningsanalyse som funksjon av partielt oksygentrykk, ved 1400°C.

TABLE II

log $p_{O_2}$	Coexisting phases (mols per mol of TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> or Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub> starting material)	Oxygen atoms lost	x in MeO <sub>x</sub>
-7.0	0.18(Ti <sub>0.81</sub> Nb <sub>0.19</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.94(Ti <sub>0.92</sub> Nb <sub>2.08</sub> O <sub>7</sub> )	-0.06 <sub>1</sub>	2.313
-8.0	0.35(Ti <sub>0.72</sub> Nb <sub>0.28</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.88(Ti <sub>0.85</sub> Nb <sub>2.15</sub> O <sub>7</sub> )	-0.11 <sub>5</sub>	2.295
-8.5	0.55(Ti <sub>0.64</sub> Nb <sub>0.36</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.82(Ti <sub>0.79</sub> Nb <sub>2.21</sub> O <sub>7</sub> )	-0.18 <sub>4</sub>	2.272
-8.83	0.78(Ti <sub>0.58</sub> Nb <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.74(Ti <sub>0.73</sub> Nb <sub>2.27</sub> O <sub>7</sub> )	-0.26 <sub>1</sub>	2.246
-9.0	0.87(Ti <sub>0.56</sub> Nb <sub>0.44</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.71(Ti <sub>0.72</sub> Nb <sub>2.28</sub> O <sub>7</sub> )	-0.28 <sub>9</sub>	2.244
	0.89(Ti <sub>0.56</sub> Nb <sub>0.44</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.93(Ti <sub>1.62</sub> Nb <sub>10.38</sub> O <sub>29</sub> ) <sup>a</sup>	-0.35 <sub>8</sub>	2.387 <sup>a</sup>
-9.62	1.53(Ti <sub>0.46</sub> Nb <sub>0.54</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.87(Ti <sub>1.48</sub> Nb <sub>10.52</sub> O <sub>29</sub> ) <sup>a</sup>	-0.644	2.363 <sup>a</sup>
-10.0	2.30(Ti <sub>0.41</sub> Nb <sub>0.59</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.06(Ti <sub>0.98</sub> Nb <sub>11.04</sub> O <sub>29</sub> )	-0.712	2.122
	3.16(Ti <sub>0.41</sub> Nb <sub>0.59</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.74(Ti <sub>0.95</sub> Nb <sub>11.04</sub> O <sub>29</sub> ) <sup>a</sup>	-1.30 <sub>9</sub>	2.307 <sup>a</sup>
-10.25	5.15(Ti <sub>0.37</sub> Nb <sub>0.63</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.57(Ti <sub>1.19</sub> Nb <sub>11.84</sub> O <sub>29</sub> ) <sup>a</sup>	-2.14 <sub>4</sub>	2.238 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Starting material Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>.

å være isostrukturell med den binære strukturen til Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> hvor Nb har blandet valens, og det ble antatt av Allpress at fasene kunne være i full faststoffløsning med hverandre [28]. TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> har ingen liknende analog, men Eror og Smyth foreslo at Nb<sup>4+</sup> muligens kunne erstatte firevalent titan i strukturen [24]. Det er vist at Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> har et målbart støkiometrisk område ved metalloverskudd, og det ble stadfestet at Ti<sup>4+</sup> kan erstatte Nb<sup>4+</sup> i den substøkiometriske Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [33].

Reduksjon av de to fasene TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>, er i en studie gjort av S.K.E. Forghany og J.S. Anderson [24], vist å gå en reaksjonsvei som involverer segregering av en TiO<sub>2</sub>-fase med noe Nb løst i fasen, samtidig som hovedfasen ble Nb-rikere. Tabell 3.3 viser sammensetningsresultatene fra de utførte studiene av Forghany og Anderson [24]. TiO<sub>2</sub>-sekundærfasen var først detekterbar med XRD ved  $p_{O_2}$  lik  $10^{-7}$  i målingene gjort ved 1400°C. Med synkende  $p_{O_2}$  økte mengden sekundærfase, samtidig som mengden niob i denne fasen også økte. Dette indikerte at Nb ble redusert til Nb<sup>4+</sup> og dermed kunne erstatte titan isovalent i rutilstrukturen. Etterhvert som hovedfasen ble rikere på Nb og minket i mengde, kom det en ny fase til syne, Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>, som hadde overstøkiometri av niob. Denne nye niobatfasen minket i mengde ved minkende oksygentrykk, og Nb-innholdet i rutilfasen gikk mot et ekvivalent kationforhold som utgangsfasen TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (altså 1:2 for Ti og Nb). Sluttproduktet ble TiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> med rutilstruktur [24].

I det samme arbeidet, fant de at det lett skjedde reduksjon i det binære

systemet mellom  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  og  $\text{NbO}_2$  under  $1000^\circ\text{C}$ . De detekterte strukturene var dannet ved omorganisering av blokker i blokkstrukturene. I dette fasesystemet er det kun  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$  ( $10 \text{ Nb}^{5+}$  og  $2 \text{ Nb}^{4+}$ ) som er en ordnet struktur. De hevdet at fasene ikke inneholdt punktdfeakter men Wadsleydefekter, som kunne ses på som skjærdefekter i blokkstrukturen. Disse ville gi opphav til nye oksidasjonstilstander. Muligheten for overskudd av metallatomer som interstitielle defekter, ble også foreslått, ved at tetraederposisjoner i kanalene kunne fungere som interstitielle posisjoner [24].

## 3.3 Uendelig tilpasningsdyktige strukturer

*Uendelig tilpasningsdyktige strukturer* er betegnelsen på en gruppe strukturer som kan anta alle støkiometriske forhold mellom metallatomer og oksygen, i unike ordnede strukturer. Dette innebærer at det ikke vil finnes punktdfeakter av oksygen. Strukturen vil istedet omarrangeres til en ny struktur hvor alle kationer forblir koordinerte i komplette polyedre. Polyedrene vil endre sin form og oksygenposisjonen blir ikke igjen som en vakant posisjon når et oksygenatom fjernes. Nye oksygenposisjoner kan dermed bli dannet, oksygen kan fjernes fra strukturen uten å påvirke antallet kationplasser.  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$  er vist å være en slik tilpasningsdyktig struktur [26].

Uendelig tilpasningsdyktige strukturer har blitt beskrevet av Anderson [26], hvor han i tillegg beskriver hvordan krystallografiske skjærstrukturer kan ses på som et tilfelle av dette fenomenet. Forskjellen mellom  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$  og titanniobat-systemet, ble forklart å være at  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ -strukturen kan omformes (oksygenpolyedrene omformes) og tilpasses enhver støkiometri mellom metall og oksygenatomer, og unikt defineres som forskjellige strukturer ved å øke størrelsen på enhetscellen. For titanniobatsystemet må det derimot kombineres forskjellige eksisterende strukturer i en større enhet for å tilpasse kation-oksygen forholdet.

### 3.3.1 Ledningsevne i $\text{TiTa}_2\text{O}_7$ og $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$

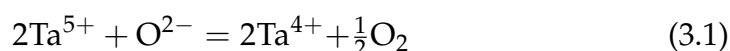
$\text{TiTa}_2\text{O}_7$  er antatt å være isostrukturell med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [34] og er i likhet med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  en av flere faser i en homolog serie av strukturer [26]. Ledningsevnestudier utført på  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  av Kofstad et al., viste ved lave oksygentrykk ( $p\text{O}_2 < 10^{-17}$ ) en elektronisk ledningsevne med logaritmisk stigningstall på  $-1/6$  som funksjon av oksygentrykk, som

### 3.3 Uendelig tilpasningsdyktige strukturer

ble forklart ved dannelse av oksygenvakanser [35]. Ved mer oksiderende atmosfære endret avhengigheten seg til  $-1/4$ , og det ble foreslått forklart med tilstedeværelse av akseptordopanter i form av urenheter som vil sette en tilnærmet konstant oksygenvakanskonsentrasjon. Ved oksygentrykk tilsvarende 1 atm, viser derimot materialet en p-type ledningsevne som ble forklart med at oksygen eliminerer oksygenvakansene og gir opphav til elektronhull.

Ledningsevnestudier av  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$  utført av Johannesen og Kofstad [36] viste liknende trender, men med p-type ledningsevne i et mindre trykkområde, og er forklart med en tilsvarende modell. Ionisk ledningsevne funnet ved EMF-målinger var antatt å stamme fra oksidledningsevne, siden det var kjent at oksidasjon av Ta-metall innebar diffusjon av oksygen [35]. Med oksygenvakanser som en dominerende defekt ville det være naturlig å forvente en høyere ioneledningsevne av oksidioner ved betydelige mengder akseptordoping. Så virket det ikke å være, og akseptordopingens minket heller ionetransporten og økte den elektroniske ledningsevnen [36].

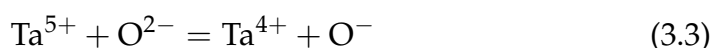
I en artikkel skrevet av Bredesen og Kofstad [37], ble det derimot presentert en alternativ modell som kunne beskrive resultatene av de tidligere ledningsevnestudiene av tantaloksid. Siden  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$  er beskrevet som en uendelig tilpasningsdyktig struktur, betyr det at oksygendefekter som punktdefekter ikke vil dannes, og følgelig vil heller ikke doping kompenseres av oksygendefekter i  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$  [37]. Defektdannelse og elektronøytralitet ble i denne artikkelen notert med valensladninger, siden oksygendefektene ikke lenger kunne beskrives som ladede punktdefekter, og dannelsen av oksygenunderskudd ble beskrevet ved:



Elektronkonsentrasjonen ville da øke proporsjonalt med  $[\text{Ta}^{4+}]$ , og det ble vist videre at dersom konsentrasjonene  $[\text{Ta}^{5+}]$  og  $[\text{O}^{2-}]$  kunne settes tilnærmet lik konstant ved små konsentrasjonsendringer, ville endring i elektronkonsentrasjonen som funksjon av  $p\text{O}_2$  kunne skrives:

$$[\text{Ta}^{4+}] = K_{\text{red}}[\text{Ta}^{5+}][\text{O}]^{1/2}p\text{O}_2^{-1/4} \quad (3.2)$$

P-typeledningsevne ved oksygentrykk nærme 1 atm, ble foreslått forklart med intrinsisk ionisasjon ved overføring av ladninger fra oksygenioner til tantalioner:



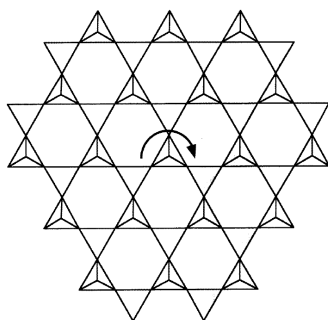
hvor elektronhullet er representert som en valensdefekt ved  $\text{O}^-$ .

Det ble også understreket i denne artikkelen, at siden det vil være konfigurasjonell entropi relatert til dannelse av oksygendefekter, er det sannsynlig at det vil være en liten mengde oksygendefekter til stede. Det er et krav for ioneledningsevne av oksider, men i dette tilfellet ville de eksistere som minoritetsdefekter og dermed ikke gi synlig effekt på den elektroniske ledningsevnen. Dannelsen av oksygeninterstitielle og anion-Frenkelpar ble foreslått. Doping av oksidet ble foreslått å gi en stabiliserende effekt for omarrangering av strukturen, slik at  $pO_2$ -avhengigheten forble  $\propto -1/4$  til mer reduserende atmosfærer enn for prøver av det udopede materialet [37].

## 3.4 Negativ termisk ekspansjon i oksider

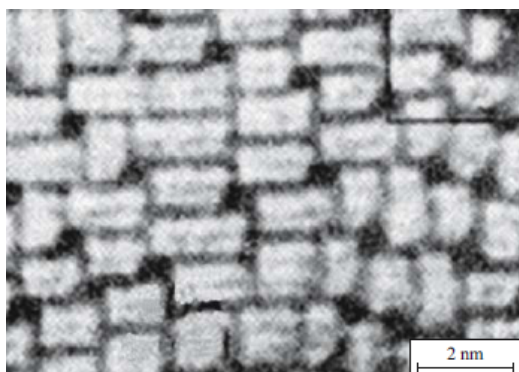
De fleste oksider ekspanderer ved økt temperatur på grunn av svingninger i strukturen. Et lite antall oksider viser derimot negativ termisk ekspansjon, NTE. Dette kan komme av faseoverganger hvor strukturen endrer seg til en mer kompakt struktur, men for noen oksider er dette fenomenet forklart med en modell som kalles RUM, (Rigid Unit Modes) stive enheters moder. Disse oksidene utviser en konstant negativ termisk ekspansjon som funksjon av temperatur, ulik en faseovergang. Denne modellen baserer seg på strukturer som er bygget opp av stive enheter, som regel polyedre, linket sammen med muligheten til å vri på polyedrene slik at polyedrene dras sammen og strukturen blir tettere [38]. Avstanden mellom ionene innad i enheten endres ikke. Det enkleste eksemplet er tridymite strukturen, hvor tetraedre er linket hjørnedelende i et plan og kan rotere om akser normalt på planet, se figur 3.4. For oksider som  $ZrW_2O_8$  og  $ZrV_2O_7$ , er NTE forklart med RUM-modellen [39]. Disse strukturene er bygget opp av tetraedre og oktaedre linket sammen. Tetradrene er linket parvis sammen og har et oksygen som ikke er bundet til andre polyedre. Dette gir tetraedrene mulighet til rotasjon i retninger utenom planet mens oktaedrene roteres innad i planet. Koordineringen av polyedre gir opphav til vibrasjoner med lave energier, og disse lavfrekvente svingemodene kan analyseres med ramanspektroskopi.

Negativ termisk ekspansjon er også målt i prøver av  $Nb_2O_5$  [40]. Disse målingene ble utført på smeltefaser som ble raskt nedkjølt til romtemperatur, og den negative ekspansjonen ble forklart med mikrosprekkdannelse mellom blokker med  $Nb_2O_5$ -struktur. Celleparametrene ble målt til å øke anisotropt ved økende temperatur med røntgenspektrometri, og ved



Figur 3.4: Tridymite strukturen hvor tetraedre er bundet sammen i et plan og hvor rotasjon av de bunnede trianglene forårsaker sammentrekning av strukturen.

rask nedkjøling vil dette gi opphav til sprekkdannelse mellom blokkenheter som dermed vil minke i volum ved påfølgende oppvarming, se figur 3.5 [40].



Figur 3.5: Figuren viser sprekkdannelse i prøven av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Denne prøven ble fremstilt ved rask nedkjøling i smelte. Hentet fra [40]

## 3.5 Studier av defekter i faste stoffer med DFT

*Ab initio*-baserte DFT-beregninger er mye brukt for å studere dannelsen av punktdefekter i oksider og metaller. I materialer som blandt andre ZnO og  $\text{TiO}_2$ , har beregninger med DFT indikert hvilke defekter som vil do-

minere oksidenes defektstruktur [41, 42]. Det finnes ingen artikler til forfatterens kjennskap, hvor DFT-modelleringer er utført på blokkstrukturer eller strukturer som karakteriseres som uendelig tilpasningsdyktige. Kationuorden i ternære oksider virker heller ikke å være studert.

#### 3.5.1 Strukturell relaxering av defekter

Studier av oksygenvakanser i tetragonal  $\text{LaNbO}_4$  ved DFT-modelleringer er utført av Akihide Kuwabara [43]. I denne strukturen er Nb firekoordinert av oksygen i tetraedre som grupper av  $\text{NbO}_4^{3-}$ . Modellering viser at dannelsen av oksygenvakanser med to effektive ladninger ved Nb fører til en sammentrekning av de omliggende tetraedrene for å danne et nytt polyeder rundt niob. Dette fører til tre linkede polyedre i form av hjørnedeling mellom et trigonalt bipyramidalt polyeder og to tetraedre, og kan betegnes som  $\text{Nb}_3\text{O}_{11}^{7-}$ . Ved dannelsen av vakanser med en effektivladning trekkes kun et oksygen fra et av de omliggende tetraedrene, slik at niobet som mistet et oksygen i tetraedret forblir 4 koordinert i form av et forvridt tetraeder. Dermed kan defektenheten skrives som  $\text{Nb}_2\text{O}_7^{4-}$ . Dette kan sammenliknes med kondenseringen av fofastgrupper ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i  $\text{LaPO}_4$  som en respons på oksygenunderskudd i strukturen. I dette studiet ble det også funnet at LDA approksimasjonen var en bedre tilnærming enn GGA med hensyn på fasestabiliteten. Ved bruk av GGA ble den tetragonale strukturen beregnet til å ha lavere totalenergi enn den monokline, som er omvendt av hva LDA beregningene resulterte i og hva eksperimentelle verdier vil tilsi [43].

#### 3.5.2 Energinivåer i båndgapet fra doping og interaksjonskrefter mellom defekter

DFT-modellering av doping og vakansformasjon i  $\text{BaZrO}_3$  har blitt utført av Per Sundell et al. [44]. Et utvalg dopanter ble innført i strukturen for å undersøke donor og akseptornivåene som dannes i båndgapet. Ved å analysere dopingdefektene med hensyn på valenstilstand, ble energinivået som dannes i båndgapet fra dopanten funnet. Dette ble satt til ferminivået hvor dannelsesenergiene for en defekter med to forskjellige ladninger er like (hvor ladningsforskjellen er 1) og indikerer overgang mellom uokkupert og okkupert donornivå. Interaksjonsenergien mellom

kompenenserende defekter ble beregnet med formelen:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{defektpar}}^f - \sum \Delta E_{\text{isoleretpunktdefekter}}^f \quad (3.4)$$

Resultatene viste at oksygenvakanser og dopanter så ut til å tiltrekke hverandre og gi en relaxerende effekt. Oksygenvakanser ble derimot ikke funnet å være termodynamisk stabile ved lave temperaturer, men ville sannsynligvis kunne dannes som kompenenserende defekt for akseptordoping ved høye temperaturer. Det ble understreket at ledningsevnen derfor ville kunne variere med oksidets varmebehandling under og etter syntese [44].

#### 3.5.3 Feilaktighet ved defektberegninger med DFT

DFT-modellering av halvledere med LDA og GGA er kjent for å gi underestimerte båndgap. Denne effekten, sammen med en sakte konvergering av totalenergi med hensyn på superceller i defektberegninger, blir av Nieminen karakterisert som de to største feilkildene ved defektmodellering i halvledere og oksider [45]. Underestimering av båndgap blir forklart å stamme fra feilaktig selvinteraksjon for elektroner som et resultat av exchange-correlation funksjonalen som benyttes. Også pauliprinsippet blir brutt, siden funksjonalen ikke gir opphav til diskontinuitet i den førstederiverte av bølgefunksjonen i posisjoner hvor det befinner seg elektroner. Disse feilene vil påvirke resultater ved beregninger av ladede defekter og estimering av energinivået i båndgapet hvor en punktdefekt endrer ladning. Spesielt gjelder dette okkuperte tilstander nærme ledningsbåndet (donornivåer) [45].

For supercellemetoden ved defektberegninger, advarer også Nieminen [45] mot feilaktige interaksjoner mellom nærliggende defekter ved bruk av små superceller. En opplagt måte å forbedre beregningene er ved å øke cellestørrelsen, men resultatene kan også bli bedre ved gode utvalgsmetoder for k-punkter i Brillouinsonen. Ukorrekt relaxering av ioner vil gi feilaktige totalenergier for systemer. Sammen med avvik som stammer fra feilaktig båndgap estimering gir dette store konsekvenser spesielt for isolerende oksider, og i artikkelen legger Nieminen fram de store differansene ved beregninger av oksygenvakanser i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hvor dannelsesenergien varierer fra 5,8-13,3eV for forskjellige studier. For ladede defekter legges det til en nøytraliserende bakgrunns ladning i supercellen, og dette er grunnen til at konvergering av defektenergier ved

økende supercellestørrelse er så treg. Denne bakgrunnsladningen minker kun omvendt proporsjonalt med økende celleparametre. I tillegg kommer problematikken med valg av kjemiske potensialer for beregninger av dannelsesenergier i defektmodellering.

Til tross for at det finnes mange feilkilder, påpeker Nieminen at DFT-modellering er nyttig for bedre forståelse av defekter i faste stoffer. Det viktigste er å ikke stole blindt på modellerte resultater og han understreker det faktum at de beste DFT-resultatene som oftest kommer fra modellering på systemer som er godt kjent, og hvor det er benyttet metoder som er godt utprøvd og forbedret ved sammenlikning av kjente eksperimentielle verdier. Han stadfester også hvor viktig det er å fortsette å jobbe med forbedringer av beregningsmetoder for å kunne oppnå bedre nøyaktighet ved DFT-modellering [45].



# Kapittel 4

## Eksperimentelt

### 4.1 Prøvepreparering

Prøvene som ble brukt til ledningsevne målinger og fasekarakterisering ble preparert ved faststoffmetoden. Karakterisering av prøvene ble gjort med røntgendiffraksjon (XRD) og elektronmikroskopi (SEM). Platina ble til slutt malt på prøvene før ledningsevne målinger kunne gjennomføres. Tverrsnitt av prøvene ble videre studert med mikrosonde for å få en mer kvantitativ analyse av mengdeforholdet mellom kationene.

#### 4.1.1 Faststoffmetoden

Faststoffmetoden er en enkel syntesemethode, som består av å blande reaktanter i pulverform og deretter varmebehandle tabletter i høy temperatur for at de skal sintres. Reaksjonsprosessen krever diffusjon av reaktantene og det er derfor viktig at de er blandet godt og at temperaturen er tilstrekkelig høy. For de udopede prøvene av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ble pulver av  $\text{TiO}_2$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  blandet ved kulemølling i agatbeholder med isopropanol, mens for de aluminiumsdopede prøvene ble beholder og kuler av alumina brukt. Produktinformasjon for oksidene brukt som reaktanter, er listet i 4.2. Videre ble blandingene tørket i varmeskap ved  $150^\circ\text{C}$ . Det ble presset tablettprøver med diameter på 25mm ved 39-90 MPa under uniaksialt trykk, som ble calsinert ved  $800^\circ\text{C}$  i tablettform i 3 timer med varmerate på  $800^\circ\text{C}/\text{time}$  og kjølerate på  $260^\circ\text{C}/\text{time}$ . Deretter ble tablettene knust i agatmorter og blandet i kulemølle nok engang med isopropanol. Kulemalingen ble gjort i 30 min. hver gang, med intervaller på 5 minutter og ved 350 rpm. Nye tabletter ble presset og sintret ved  $1250^\circ\text{C}$  i 5 timer med varme- og kjøle-

#### Kapittel 4. Eksperimentelt

rate på 250°C/time. Under tablettene ble det ved calsinering og sintring lagt et lite lag med tilsvarende pulver for å unngå direkte kontakt med aluminaplatene, og en beholder ble plassert over for å hindre forurensning fra mulig støv i ovnen. For å oppnå gode resultater er det viktig med en tett nok prøve og man anser ofte en relativ massetetthet på over 80% som tilstrekkelig. Relativ massetetthet er forholdet mellom den observerte massetettheten og den teoretiske tettheten. Prøvene hadde relativ masseprosent på mellom 80 og 90 %. På grunn av usikkerheten i sammensetningene i de oppnådde fasene, er det vanskelig å regne ut mer konkrete tall. Tabell 4.1 viser en oversikt over de syntetiserte prøvene, og navnsettingen vil bli brukt ved presenteringen av alle resultater for prøvene i dette kapitlet og de kommende. De to prøvene pr2 og pr2\_2 som i utgangspunktet ble syntetisert med et blandingsforhold som tilsvarer 1 mol% substitusjon av begge kationene i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  med  $\text{Al}^{3+}$ , er laget i samme batch. Den nominelle dopingen for pr3 ville tilsvare 5 mol% substitusjon av Ti.

Navn	Utgangs sammensetning	
Pr2	1% Al; $\text{TiNb}_2\text{O}_7$	$\text{Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{Nb}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_7$
Pr2_2	1% Al; $\text{TiNb}_2\text{O}_7$	$\text{Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{Nb}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_7$
Pr3	5% Al for Ti; $\text{TiNb}_2\text{O}_7$	$\text{Ti}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_7$
Pr4	Udopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$	$\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Tabell 4.1: Oversikt over sammensetninger som var forsøkt syntetisert for alle prøver.

Oksid	Produktinformasjon
$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$ miks av rutil og anatase, nanopowder,, <100 nm particle size (BET) 99.5% trace metals basis 79,87g/mol Sigmaaldrich
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 99,9%, 265,81g/mol 208515-100G Sigmaaldrich
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Assay 99,99% (>95% <i>alpha</i> -form), 101,96 g/mol 06280 Fluka Chemika

Tabell 4.2: Utgangsstoffer brukt ved syntese av dopet og udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

## 4.2 Karakterisering

Prøvene ble karakterisert før målinger ble foretatt, med røntgendiffraksjon og elektronmikroskopi. Røntgendiffraksjon bekreftet at riktig strukturefase var oppnådd. Med elektronmikroskopet ble de dannede kornene nøyere studert for å få et inntrykk av porøsitet og kornstørrelse. I tillegg kan man oppdage en eventuell utfelling av sekundærfaser. Støkiometriforholdet mellom titan og niob, viste seg å være essensielt for å kunne danne en mulig modell for defektsituasjonen i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , det ble derfor gjort mer kvantitative sammensetningsanalyser av de oppnådde fasene med mikrosonde. Den termiske ekspansjonen ble også undersøkt, for å finne indikasjoner på eventuelle faseoverganger i det samme temperaturområdet som den elektriske karakteriseringen ble foretatt i.

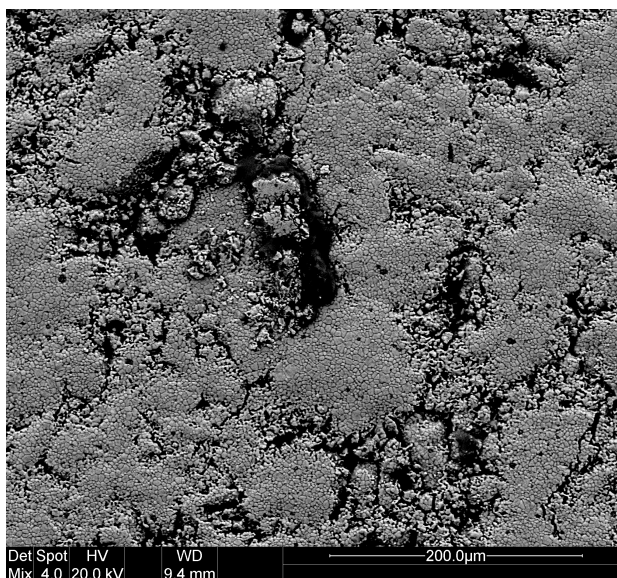
### 4.2.1 Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon ble utført med et apparat av typen D5000 (Siemens), med Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  oppsett. Apparatet har et wolframfilament og en kobberanode. Kobberanoden sender ut karakteristisk stråling fra kobber samt bremsestråling, og med en monokromator velges  $K_\alpha$  fra kobber, som vil ha høyest intensitet. Både pulver fra de kalsinerte prøvene og de ferdig sintrede prøvene ble analysert. Diffraktogrammene ble analysert med programmet EVA og sammenliknet med data fra PDF-databasen (*powder diffraction files*), som er en database lagt ut av det Internasjonale Senteret for Diffraksjons Data, for å kunne avgjøre om fasen er av ønsket struktur og detektere eventuelle forskyvninger i parametre som kan komme av doping. De analyserte spektrene vil bli presentert i kapittelet med resultater under avsnitt 7.1.

### 4.2.2 Elektronmikroskop

Elektronkanonen i elektronmikroskopet (SEM) blir kalt en FEG, som står for Field Emmission Gun. Akselerasjonsspenning ligger mellom 0,5 og 40 kV, og det ble tatt bilder både med høyvakuum og med lavvakuum i fuktig atmosfære. Semi-kvantitative punktanalyser ble gjort med EDAX, systemet som er integrert i elektronmikroskopet og er utstyrt med en EDS-detektor (avsnitt 2.4.2). Ingen av prøvene viste tegn til åpne kanaler gjennom prøven og kornstørrelsen lå på 1-5  $\mu\text{m}$ . Figur 4.1, 4.2 og 4.3 viser oversiktsbilder over prøvene tatt med SEM, og for bilder av korn

Figur 4.1: Oversiktsbilde tatt med SEM av pr2. Miksbilde som kombinerer bilder fra begge detektorene.

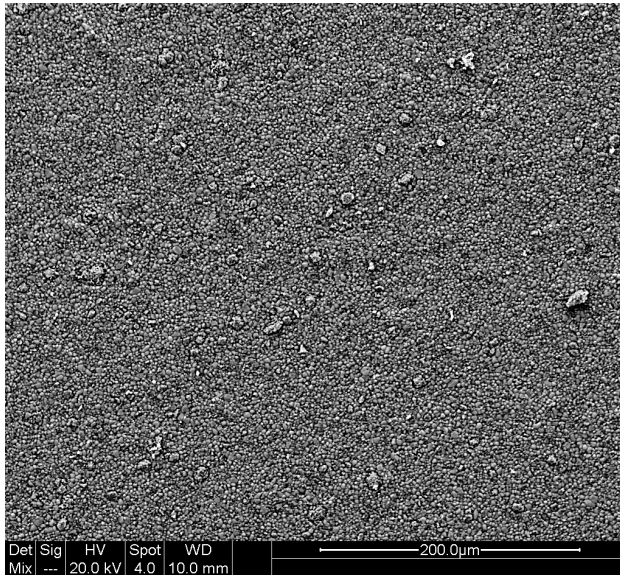


se figurene i delkapittel 7.1. Alle prøvene fikk påvist sekundærfaser ved fasekontrastbildene tatt med SEM. Den udopedede prøven av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og den dopedede prøven pr2 (1% substitusjon av kationer med Al), hadde en liten mengde av en Ti-rik sekundærfase, som antas å være rutil-lignende med varierende mengde Al og Nb substitusjon. De ble likevel vurdert til å være i små nok konsentrasjoner til ikke å påvirke ledningsevne målingene i for stor grad. I den tungt dopedede prøven pr3, var mengden sekundærfase stor og prøven var ikke ansett som god nok til å gjøre grundige ledningsevne målinger, men enkelte målinger ble gjort med et topunkts oppsett med to ledninger (se avsnitt 4.3.2), for å få et sammenlikningsgrunnlag og indikasjoner på trender med økende doping. Sammensetningen i fasene vil bli diskutert nærmere under resultatkapittelet i avsnitt 7.1.

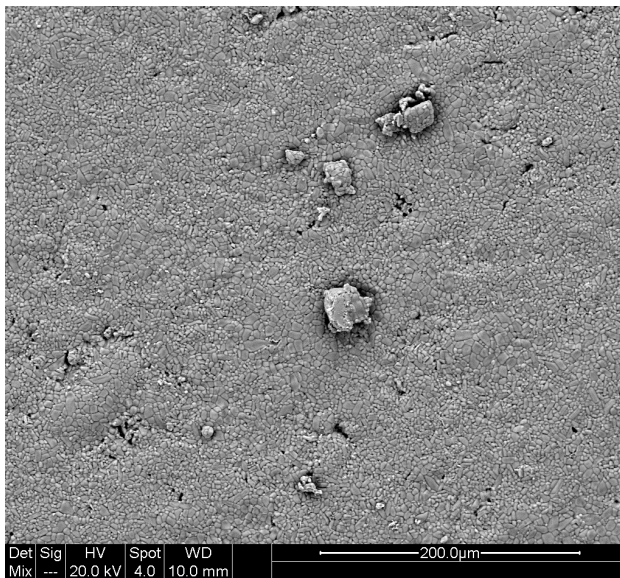
### 4.2.3 Mikrosonde

Alle prøvene som ble laget i denne oppgaven viste, ved EDS analyse i SEM, utfelling av sekundærfaser på overflaten. Den nominelt udopedede prøven av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (pr4) som ble forsøkt syntetisert i tillegg til de akseptordopedede prøvene, viste i likhet med tidligere observasjoner av Wen [1] en Ti-rik sekundærfase. For å finne ut mer om den faktiske støkiometrien mellom kationene og den effektive dopingkonsentrasjonen ble det foretatt tverrsnittanalyser med mikrosonde av prøvene. Mikrosonde kan

## 4.2 Karakterisering



Figur 4.2: Oversiktsbilde tatt med SEM av pr3. Miksbilde som kombinerer bilder fra begge detektorene.



Figur 4.3: Oversiktsbilde tatt med SEM av pr4. Miksbilde som kombinerer bilder fra begge detektorene.

gi en mer kvantitativ beskrivelse av kations sammensetningen i hoved- og sekundærfasen. Apparatet som ble brukt er en Cameca SX100 Prism 200, PGT med fem krystallspektrometre. Denne mikrosonden bruker et wolframfilament for å danne elektronstrålen. Spotstørrelsen på elektronstrålen til dette apparatet går ned til ca  $0,1\ \mu\text{m}$  der den treffer overflaten ved riktig fokus, mens volumet av atomer som treffes er en dråpeform med diameter ned til  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ . Det ble benyttet en akselerasjonsspenning på  $15\text{ kV}$ , strømstyrken var  $20\text{ nA}$  og telletiden var mellom 20 og 40 sekunder.

Karakteriseringen av pr2 med mikrosonde ble gjort etter endte målinger på prøven. De to andre prøvene som ble analysert var prøver det ikke ble utført elektrisk karakterisering av, men som var fra samme syntese prosess som pr3 og pr4, og er derfor referert til med disse navnene for enkelhets skyld. Mengden niob, viste seg å være vanskelig å få like nøyaktig som de andre komponentene, til tross for at to forskjellige standarder og diverse krystaller for brytning i WDS detektoren ble prøvd ut (forklart i avsnitt 2.4.3). En større krystall og fordobling av telletiden ga lavere standardavvik, men likevel ikke minimal usikkerhet. Resultatene er gitt med standardavviket  $\sigma$  fra de detekterte intensitetstoppene, som ikke må forveksles med ledningsevne, og for at% er  $2\sigma$  oppgitt. Summen av vektprosenten som ble detektert gir en indikasjon på hvor god analysen var. En sum som er nærme 100 betyr at målingen ble gjort i et bra punkt med tanke på porer og jevn overflate.

Prøveprepareringen bestod av å støpe inn et bruddstykke av prøvene i harpiks med tversnittet vendt opp. Før man kan analysere prøven må overflaten slipes og poleres siden en ru overflate vil gi ujevn absorpsjon av elektroner. Prøvene ble polert med diamant ned til  $1/4\ \mu\text{m}$  grovhet. Porer vil også føre til ujevn absorpsjon og uregelmessigheter i resultatene, og derfor er det viktig å unngå porer rett under overflaten ved valg av punkt for analysen. Etter polering ble prøven belagt med karbon. Belegget må ikke være for tykt eller for tynt, og for lette elementer er tykkelsen på belegget avgjørende for resultatene.

Resultatene fra den kvantitative analysen vil bli presentert i resultatkapittelet, se avsnitt 7.1.

### 4.2.4 Dilatometri

Termisk ekspansjon ble testet med et dilatometer for den udopede prøven (pr4) og for den Al-dopede prøven (pr2) i statisk og fuktet syntetisk luft. Det ble benyttet et apparat av type Netzch DIL 402C med

tilhørende programvare for målinger og dataanalyse. Det ble også utført målinger med aluminastandarder for å kunne korrigere for ekspansjon fra prøvebeholderen og støttene som består av alumina.

## 4.3 Oppsett og apparatur

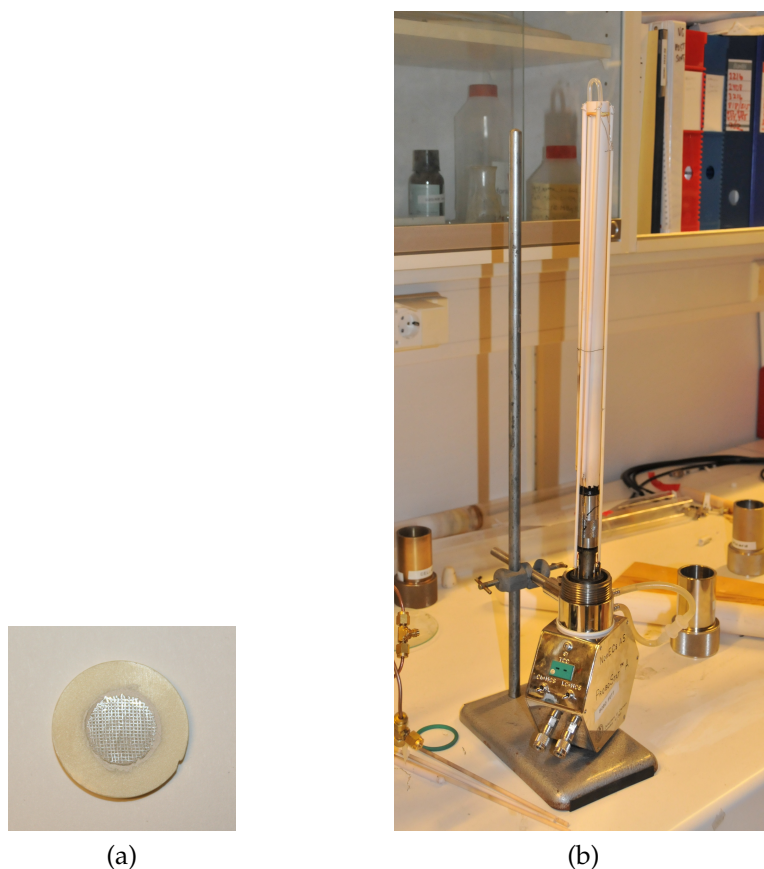
De elektriske målingene er foretatt i en Probostat målecelle(Norecs), med inntak og utslipp til gass og hvor det er mulig å kontrollere temperaturen. Med en gassblander kan man bestemme partialtrykket for forskjellige gasser i gassblandingen som slippes inn i målecella. I dette delkapittelet vil de forskjellige delene av oppsettet gjennomgås.

### 4.3.1 Elektroder

For å måle ledningsevne trengs det elektroder og det ble benyttet platinaelektroder på alle prøvene. De ferdigsintrede tablettene ble først slipt litt med slipepapir for å gi godt feste til elektrodene, og deretter ble det laget et grunnlag med platinamaling med flukserende middel (Metalor Technologie Ltd, 6082 Pt Paste, with flux). Tre lag med maling ble påført med tørking i mellom, og med det tredje laget ble det også lagt et bearbeidet platinanett på prøven. Nettet var presset flatt i en presse og spenninger var fjernet ved å varme det lett opp i en hydrogenflamme. Elektrodene hadde ca. 1cm i diameter, se 4.4a på neste side. Prøvene med elektroder ble til slutt varmebehandlet i luft ved 1000°C, for å fjerne organiske løsemidler i fra platinamalingen.

### 4.3.2 Probostat celle

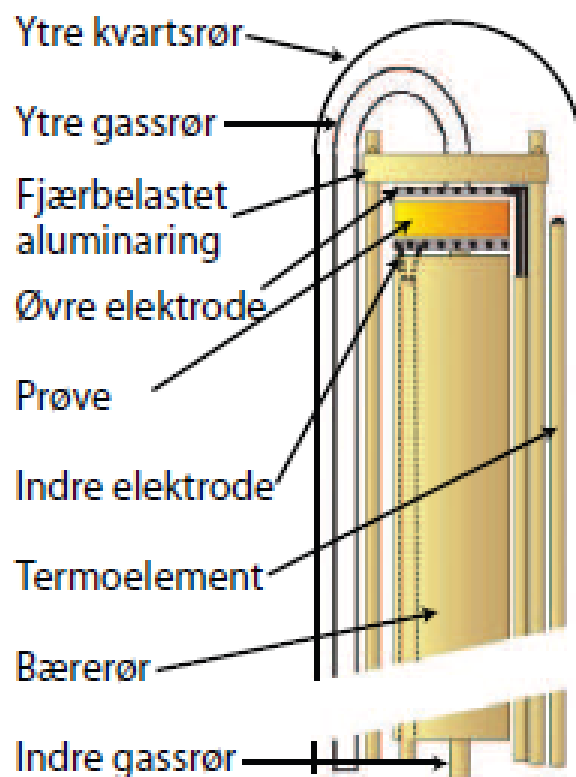
Figur 4.4b viser ProboStatcellen som er benyttet og figur 4.5 en skjematisk fremstilling av prøveoppsettet. En ProboStat celle består av et ledningshus laget av rustfritt stål, med et indre og et ytre aluminarør festet til, som hver har egne gassinntak og -utslipp og elektriske kontakter. De to rørene ut fra ledningshuset er formet for å kunne plasseres stående i en rørovn. Prøven legges ovenpå det indre røret, og O-ringer hindrer gassutveksling mellom det indre og ytre kammeret med omgivelsene. Målingene ble gjort med to punkts elektroder, en over og en under tablett og med fire ledere. Unntaket er den dopede prøven (pr3) (5% Ti substituert med Al) hvor det ble brukt to punktselektroder med kun to ledere. Dette ble gjort i en såkalt



Figur 4.4: 4.4a Bilde av prøve med elektrode, og 4.4b et av målecellen uten ytrør.

sandwich-metode hvor prøven legges over en annen prøve med vanlig oppsett, kun med en aluminaring eller plate i mellom. Innenfor indrerret er det festet et tynt gassrør til inntaket og to sammenkobledeledninger som er i kontakt med elektroden. Ledningene støttes mot gassrøret for å forsikre kontakt med elektroden. Mellom det indre og det ytre røret går det tilsvarende ledninger til elektroden over prøven. Ved siden av prøven plasseres et termoelement og et gassrør slipper gass inn over prøven. Temperaturen reguleres med en temperaturkontroller. Ledningene bestod av platina, mens s-termoelementet bestod av en platina og Pt+10%Rh legering. Prøven spennes fast med en aluminaring festet til tre stenger med fjær på bunnen, som forsikrer at prøven holdes på plass og at ledningene er i kontakt med den øvre elektroden. Vannkjøling ved overgangen til ledningshuset hindrer overoppheting av ledninger.





Figur 4.5: En skjematisk fremstilling av prøveoppsettet, modifisert fra [46]

### 4.3.3 Gassblander

Gassblanderen som ble brukt til å kontrollere partialtrykket i gassblandingen for forskjellige gasser, består av flere trykkmålere koblet sammen med mulighet for innslipp av opp til tre forskjellige gasser. Det har også et tørke- og to fukteledd, både med mulighet for å fukte gassblandingen med vanlig vann og tungtvann ( $D_2O$ ). Gassblanderen består av 8 flowmetre navngitt A-H, som er satt sammen parvis, slik at den utgående gassen fra de to utgjør en gassblanding med navn MIX 1 til 4. Gassblanderen er illustrert i Vedlegg 3.

Med dette oppsettet er det mulig å bestemme ledningsevne ved forskjellige oksygenpartialtrykk fra 1 atm og nedover, ved å fortynne løsningen i flere ledd med argon. I argon anses det å være en mengde urenhet på ca 10 ppm med oksygen, som dermed gir det laveste partialtrykket til

oksygen  $1 \cdot 10^{-5}$  atm, ved bruk av argon og oksygen. For mer reduserende atmosfære ble  $H_2$  fortynnet med argon brukt. Ledningsevnmålinger ved varierende vanndamptrykk ble gjort ved å blande forskjellig mengde fuktet og tørket oksygen. Fukteleddet består av en beholder med rent  $H_2O$  eller  $D_2O$  og en beholder med mettet KBr løsning som gassen føres igjennom. Ved romtemperatur  $25^\circ C$ , vil partialtrykket til vanndamp,  $p_{H_2O}$ , være 0,025 atm etter at gassen er ført igjennom saltløsningen. Dette er 80% av vanlig vanndamptrykk ved romtemperatur. Dette kan hindre en eventuell kondensering av vann i gassledningene. For tungtvann vil partialtrykket være noe annerledes grunnet et annet vanndamptrykk over  $D_2O$  enn  $H_2O$  og annen likevektskonstant mellom oksygen og  $D_2O$ . Dette må det tas høyde for ved målinger av isotopeffekter, se avsnitt 2.2. Tørkeleddet består av en kolonne med  $P_2O_5$  salt som vil trekke til seg vann. Det er likevel antatt at lekkasjer fra ledningsskjøter og oppsett kan bidra med ca 30 ppm  $H_2O$  selv om gassen går igjennom et tørkeledd.

For å finne riktig partialtrykk ble det brukt et program som heter GasMix. I dette programmet setter man informasjon om type gass som slippes inn og hvilke typer flowmetre blir brukt, og med avlesninger fra flowmetrene genererer det beregnet partialtrykk i gassblandingen som brukes inn til målecella.

### 4.3.4 Ledningsevnmålinger

For ledningsevnmålinger ble det brukt en SI1260 Impedance/Phase-gain analyzer (Solartron). Ved impedanssveip ble frekvenser mellom 1MHz og 0,1Hz benyttet. Ledningsevnmålinger med konstant frekvens ble gjort med en frekvens på 10kHz, og enten 1V eller 0,5V (rms) i oscillasjonsspenning. Instrumentet har en inngangsimpedans på  $1M\Omega$ . Impedanssveip kan brukes til å skille ledningsevnebidrag fra bulk, korngrense og elektroder. Ved de fleste likevekter ble det gjennomført impedanssveip for å kunne forsikre seg om at ledningsevnen som ble målt representerer bulkledningsevne. Målinger ved konstant frekvens ble gjort som funksjon av temperatur i tørr og fuktet atmosfære ( $H_2O$  og  $D_2O$ ), som funksjon av  $p_{O_2}$ , og for de akseptordopede prøvene ble også ledningsevnen målt som funksjon av  $p_{H_2O}$ . Enkelte målinger ble også foretatt i argon som funksjon av temperatur. For de akseptordopede prøvene pr2 og pr2\_2 ble målingene avbrutt, grunnet komplikasjoner med måleoppsettet. For pr2 ble ledningsevnen etter lang tid med målinger i høy temperatur dominert av støy, mens de for pr2\_2 ble dominert av

støy ved temperaturer under 500°C. Derfor var det ingen anledning til å gjøre isoterme målinger ved bytte av gass fuktet i H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O. For den udopede prøven pr4 ble det foretatt kun en måling ved bytte av fukting mellom H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O, ved 500 grader. Impedanssveip ble foretatt jevnlig, men enkelte sveip viste seg å ikke være dekonvolutterbare.

#### 4.3.5 Feilkilder og usikkerhet

Ved syntese vil det sannsynligvis oppstå urenheter i prøvene. Er de under deteksjonsgrensene for karakteriseringsmetodene brukt, vil det være umulig å oppdage. En liten konsentrasjon av ekstra dopanter vil antas likvel ikke å påvirke resultatene i denne oppgaven. Prøvedimensjonene kan påvirke målingene, og ved tykke prøver er det en sannsynlighet for at sonen med ledning og dermed reelt volum, er større enn målingene er korrigert for. Porøsitet spiller også en rolle, men pga usikker sammen-setning i fasene er det vanskelig å beregne gode tall for porøsiteten. Den relative massetettheten var mellom 80 og 90%. Ved dekonvoluttering av impedanssveip regnes det med at det vil være en kondensator effekt fra målecella som gir ekstra kapasitans til systemet og skape såkalt parasitisk impedans og admittans. Det ble ikke foretatt noen undersøkelse på målcella som ble brukt, men en kapasitans på 5 pF ble brukt i henhold til probostatmanualen, og siden programvaren alt har regnet om impedansen med spesifikke verdier for L og A, må dette konverteres tilbake, før det kan trekkes fra i parallell til de resterende kretselementene ved dekonvoluttering.



# Kapittel 5

## Beregningsmetoder

Modellering av systemer med DFT kan gi verdifull informasjon som komplementerer eksperimentelle resultater. Målet med denne delen av oppgaven var å finne ut mer om defektsituasjonen i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og kanskje forutsi mulige transportmekanismer av ladningsbærere. I dette kapitlet vil metodevalg ved DFT-modellering og beregninger av dannelsesenergier for punktdefekter beskrives, i tillegg til at valgte parametre ved beregningene presenteres.

### 5.1 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)

Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [47, 48] er programvarepakken som er blitt benyttet ved DFT-modellering i denne oppgaven. Programmet beregner alle krefter på elektroner og ioner for å finne den relaxerte strukturen til et utgangssystem. Metoden benytter seg av pseudopotensialer og planbølgebasissett for å løse Kohn-Sham likningene iterativt (avsnitt 2.5.2). I dette delkapitlet vil de viktigste metodevalgene ved modellering i VASP bli gjennomgått, samt valgte inngangsparametre og beregningsmetoder for punktdefekter.

#### 5.1.1 Metoder i VASP

##### Planbølger og utvelgelse av $\vec{k}$ -punkt

Som forklart tidligere i avsnitt 2.5.4 finnes det metoder som beskriver elektrontetthetsfordelingen ved lineærkombinasjoner av atomorbitaler (LCAO) og andre som benytter seg av planbølger. VASP er basert på

metoder som bruker planbølger som basissett og det er implementert forskjellige metoder for  $\vec{k}$ -punkt utvalgelse. Energien for systemet vil konvergere ved en økning i antallet punkter valgt, og det beste hadde vært å ekspandere bølgefunksjonen over alle gittervektorer  $\vec{k}$ . Dette er i praksis ikke mulig og et utvalg må gjøres. Ved å velge  $\vec{k}$ -punkt i Brillouinsonen som reflekterer bølgenes natur på en mest representativ måte, vil det gi en god approksimasjon. For DFT-modellering i denne oppgaven, er det blitt benyttet en metode utviklet av Monkhorst og Pack [49] for utvelgelsen av  $\vec{k}$ -punktene. De understreker at for beregninger på usymmetriske Bravaisgittere, kan det være fordelaktig å minke antallet  $\vec{k}$ -punkter i enkelte retninger uten at det nødvendigvis vil føre til mindre korrekte resultater. Forholdet mellom antall  $\vec{k}$ -punkter i de forskjellige retningene burde likne forholdet mellom de resiproke gitterparametrene.

Enhver bølgefunksjon i et periodisk gitter kan ekspanderes i alle  $\vec{k}$ -punkter med Blochs teorem. Fourierkomponenten i Bloch-likningen  $c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$  for planbølgene vil avta med økende kinetisk energi, og dermed kan basissettet begrenses ved ekspansjon av planbølger med en viss kinetisk energi [50]. Den begrensede verdien settes som  $E_{\text{cut}}$  og total energien bør konvergere ved økning av denne parameteren på lik linje som antall  $\vec{k}$ -punkter.

### Potensialer

Nærme kjernene vil bølgefunksjonene som beskriver elektronene endre seg raskt, og for å danne et korrekt bilde av elektrontetthetsfordelingen kreves et stort basissett av planbølger. For å forenkle problemet finnes det forskjellige tilnærminger. I VASP brukes enten et ultrasoft Vanderbilt pseudopotentialer (US-PP) [51, 52] eller *projector augmented wave* metoden (PAW) [53, 54], for å beskrive vekselvirkningene mellom ionene og elektronene i strukturen, og potensialet som settes opp. *Pseudopotensialapproksimasjonen* benytter seg av antagelsen om at de fleste fysikalske egenskaper kun kommer fra valenselektronenes oppførsel, og går ut på å erstatte nukleonene og kjerneelektronene med et enklere pseudopotensial. Dette forenkler bølgefunksjonen i et sfærisk område rundt kjernen, og betegnes som en “frozen-core”-tilnærming, ettersom kun valenselektronene inkluderes i beregningene. Om pseudopotensialet er “mykt” eller “hardt” beskriver hvordan overgangen fra den frosne kjernen til planbølgene som beskriver valenselektronene, beregnes, og hvor nøyaktig potensialgradi-

entene overlapper hverandre.

Ved bruk av PAW deles også sfæren rundt nukleonene opp i to områder, hvor kjerneelektronene er frosset, men i stedet for å sette et fast pseudopotensial omformer en projiseringsoperator pseudopotensialet til "alle-elektron"-orbitaler fra et basissett av en-dimensjonale atomorbitaler. De glatte planbølgene korrigeres deretter for potensialet satt opp av kjerneelektronene. I denne oppgaven er det gjort beregninger med PAW-potensialer.

### Approximasjoner for exchange-correlation

I VASP er det implementert forskjellige versjoner av LDA og GGA, forklart i avsnitt 2.5.3. I denne oppgaven er det blitt benyttet en versjon av GGA av Perdew, Burke og Ernzerhof (GGA-PBE) [16].

### 5.1.2 Inngangsparametre, startverdier og beregnede verdier

Ved bruk av VASP og de valgt metodene i denne oppgaven, er det en håndfull parametre som må bestemmes på forhånd og enkelte verdier som må gis som startverdier. VASP-programmet bruker fire input-filer som er brukerens måte å fortelle hvilke parametre og startverdier som skal benyttes ved modellering. Dette inkluderer informasjon om utgangsstrukturen, hvilke parametre som optimeres ved relaksjon av strukturen, konvergeringsbetingelser og potensialer for de inkluderte grunnstoffene.

Nødvendig data for strukturen som modelleres er celleparametre og utgangsposisjoner for atomene i strukturen, som kan hentes fra databaser som ICSD. Antallet elektroner som skal inngå blandt kjerneelektronene i "frozen-core" må defineres, i tillegg til at de ønskede potensialene for atomene må sendes ved. Disse potensialene kan hentes fra en database. Hvis systemet inneholder defekter med mulighet for variasjon i ladning, kan det totale antallet elektroner for systemet settes til en bestemt verdi, for å gi supercellen en effektiv ladning.

VASP beregner alle krefter som virker på atomene og elektronene i strukturen. Gjennom en iterativ syklus relakseres så strukturen ved å flytte atomene til gunstigere posisjoner. For enkelte beregninger kan det være ønskelig å holde celleparametre eller ioneposisjoner konstant, og det er derfor mulig å definere hvilke av disse parametrene som skal relakseres.

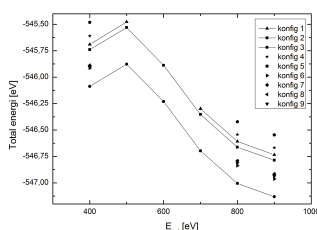
Konvergeringsbetingelsene som settes vil da definere hvor liten endring i totalenergien og kreftene på atomene som kreves for tilfredstillende konvergering av systemet.

For begrensninger ved planbølgeekspansjon, defineres antall  $\vec{k}$ -punkter i alle celleretninger og den maksimale kinetiske energien for planbølgen ved  $E_{\text{cut}}$ .

Informasjonen som beregnes inneholder blandt annet totalenergien til systemet, båndstrukturen og tilstandstettheten for elektroner (DOS), elektrostatiske potensial for alle atomer, krystallografisk data og atomposisjoner for den relakserte strukturen.

### 5.1.3 Konvergering og valg av beregningsparametre

Valg av beregningsparametre som  $\vec{k}$ -punkts tetthet, bølgelengde energi begrensninger og supercelle størrelse velges fra konvergeringstester av den totale energien til systemet. For  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  står man ovenfor et stort dilemma i forhold til avveining av nøyaktighet og beregningskostnader. En enkel enhetscelle av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  viser ingen tegn til konvergering av totalenergien ved konvergeringstest av  $E_{\text{cut}}$ , før planbølger med energi over 1000eV inkluderes (se figur 5.1), og k-punktstettheten må være ekstremt høy i z-retningen siden enhetcellen er kort i denne retningen (tilsvarer en mye lengre resiprok gittervektor).



Figur 5.1: Endring i totalenergi for en 1x1x1 celle som funksjon av  $E_{\text{cut}}$ , her med  $\vec{k}$ -punktstetthet 1x9x2

Ved konvergenstest av  $E_{\text{cut}}$  for en enkeltcelle, konvergerer derimot alle de utprøvde konfigurasjonene likt, slik at energidifferansen mellom systemene holdes konstant. I beregninger av dannelsesenergier evalueres totalenergidifferansen mellom de ulike systemene, og av denne grunn ble en energibegrensning for planbølger på 400eV benyttet gjennom hele



oppgaven. K-punktstettheten ble begrenset til ett  $\vec{k}$ -punkt i retningen av den lengste aksen i enhetscella, og deretter ble tettheten i de to andre retningene satt av forholdet mellom de inverse celleparametrene.

De valgte parametrene listet i tabell 6.1, med unntak av supercellestørrelse, ble også benyttet til å beregne totalenergier for ulike systemer nødvendig for evaluering av dannelsesenergier, som  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  samt ulike gassmolekyler (avsnitt 5.2.2). I ab initio DFT-beregninger antas det at differansen mellom systemenes totalenergi vil være tilnærmet lik differansen mellom de korrekte totalenergiene, hvis de samme begrensningene som oppstår ved parametervalg, benyttes på alle systemene som sammenliknes [11]. Hadde det i motsetning blitt benyttet kjente verdier for enkelte systemer, ville ikke metoden lenger vært en ab initio-metode.

Tabell 5.1: Oversikt over valgte beregningsmetoder og parametre ved supercelleberegninger av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

Parametre for modellering med superceller	
Potensialfunksjon	PAW
XC-funksjonal	PBE-GGA
Supercellestørrelse	1x3x1
$\vec{k}$ -punkts tetthet	1x2x2
$E_{\text{cut}}$	400eV
Konvergens av totalenergi	$1\text{E}^{-6}$ eV
Konvergens av krefter	0,02 eV/Å

## 5.2 Modellering av defekter i krystallinske materialer

### 5.2.1 Supercellemetoden for modellering av defekter

Supercellemetoden gir muligheten til å modellere et system med en eller flere defekter på grensen mot uendelig lav konsentrasjon. Metoden er brukt i stor grad for studier av defekter med DFT-modellering [55] og kan også brukes for studier av flerdimensjonale defekter og overflatestrukturer. I motsetning til modellering av en perfekt enhetscelle, vil en abnormalitet i form av en defekt gi et aperiodisk system og

periodiske randbetingelser for bølgefunksjonene kan ikke brukes. Dette løses ved å definere en supercelle bestående av flere enhetsceller satt sammen, hvor en defekt kun innføres i en av enhetscellene supercellen er bygd opp av. Hvis superscellen er for liten vil det kunne gi korrelasjon mellom de repeterende defektene på grunn av kort avstand mellom defektene [55], noe som ikke vil være reelt ved minimal konsentrasjon. Innfører man flere defekter i samme supercelle, vil disse ses på som assosierte defekter eller et defektkluster.

For å kunne beregne dannelsesenergien for kun en defekt, vil det mest korrekte være å øke cellestørrelsen mot det uendelige. Konvergeringstester kan da utføres som funksjon av størrelsen på supercellen.  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  har et relativt stort antall atomer i den definerte enhetscellen (60 stk.) og har svært forskjellige celleparametre i de tre romlige retningene. Av denne grunn er  $1 \times 3 \times 1$  enhetsceller benyttet som en supercelle i denne oppgaven, uten å konvergere systemet med hensyn på størrelse. Selv om dimensjonen høres liten ut, innebærer dette til sammenlikning flere atomer enn for en supercelle satt sammen av  $3 \times 3 \times 3$  enhetsceller med typisk perovskitt-type struktur.

Det er viktig å legge merke til at DFT er en grunntilstands metode som derfor kun vil beregne entalpien for et system ved 0K. Det er fullt mulig å gjøre beregninger ved endelig temperatur, men dette krever at systemet er gitt en termisk energi fra en termostat, som ved MD-simuleringer. Andre metoder involverer beregning av entropibidrag fra fononer eller ekstrapolering av termodynamiske parametre. I denne oppgaven er det kun gjort beregninger på grunntilstander, slik at de beregnede dannelsesenergiene vil tilsvare entalpiendringen ved dannelsen av defekter.

### 5.2.2 Beregning av dannelsesenergi for isolerte punktdefekter

Dannelsesenergien til defekter kan beregnes ved å sammenlikne totalenergien for strukturen som inneholder defekten mot den totale energien for det perfekte strukturen:

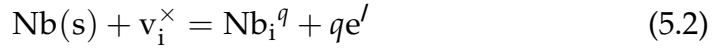
$$\Delta E_{\text{A}_q}^f = E^{\text{tot}}(\text{defekt}) - E^{\text{tot}}(\text{perfekt}) \quad (5.1)$$

Involverer defektdannelsen overføring av specier til eller fra andre faser, beregnes dannelsesenergien med hensyn på et fastsatt kjemisk potensial for de involverte speciene i denne fasen. Hvis den studerte defekten har en

## 5.2 Modellering av defekter i krystallinske materialer

effektiv ladning, må det også tas hensyn til ferminivået  $E_f$ , som tilsvarer elektronets kjemiske potensial  $\mu_e$ .

Dannelsen av en interstitiell kationdefekt med ladning  $q$ , som kan beskrives med en defektlikning:



vil ha en dannelsesenergi gitt av:

$$\Delta E_{\text{Nb}_i^q}^f = E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_{2+\frac{1}{n}}) : q] - E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_2)] - \mu_{\text{Nb}} + q\mu_e \quad (5.3)$$

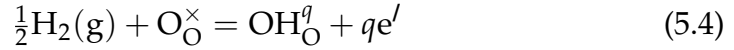
hvor  $n$  er antall enhetsceller i supercellen,  $\frac{1}{n}$  gir den effektive defektkonsentrasjonen,  $c$ , i systemet, mens  $\mu_{\text{Nb}}$  er det kjemiske potensialet til niob i omgivelsene. Hvordan det kjemiske potensialet for speciene bestemmes, vil bli gjennomgått i avsnitt 5.2.3.  $E^{\text{tot}}[n(\dots) : q]$  betegner totalenergien til et system bestående av  $n$  formelenheter, der antall elektroner er bestemt manuelt med en inputparameter for beregningene for å danne en defekt med ladning  $q$ .

### Plassering av punktdefekter

I systemer med en stor enhetscelle og lav symmetri, vil det finnes et stort antall mulige posisjoner for interstitielle defekter, men det finnes et endelig antall for vakanser og substitusjonelle defekter. Relaksering av strukturen under beregninger med DFT vil flytte alle ioner til posisjoner som gir lavere energi, men steglengden avgjøres med en valgt parameter og konvergensparameteren bestemmer størrelsen på kreftene som vil føre til et ionesteg. Havner ionene i et metastabilt punkt vil de forbli i punktet hvis konvergeringsbetingelsen er for høy. Ved inkorporasjon av interstitielle atomer vil det derfor kun være mulig å bestemme den absolutt gunstigste posisjonen ved å prøve ut posisjoner i hele gitteret. Det finnes derimot en mulig metode for å estimere gunstige protonposisjoner i en gitterstruktur. Den baserer seg på at protonets størrelse er liten og vil gi opphav til svært svake Coloumbkrefter, og ved å plassere protonet i forskjellige posisjoner dannet av et tett undergitter i strukturen, kan gunstigheten estimeres kun ved å relaksere den elektroniske strukturen for alle konformasjonene. Differansen i totalenergien for de forskjellige konformasjonene, vil gi opphav til en isooverflate i strukturen som indikerer gunstige posisjoner for protonet, som videre kan relakseres fullstendig med hensyn på alle ionene og elektronene. En slik isooverflate kalles *Potential Energy Surface*, PES.

### Hydratisering/protonering

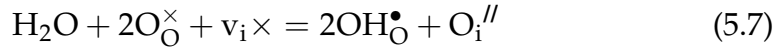
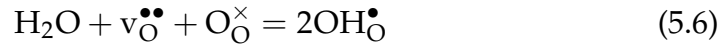
Dannelse av et interstitielt hydrogen, som er antatt å ta formen som en hydroksiddefekt med ladning  $q$ , kan beskrives ved:



Dannelsesenergien i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  vil da bli gitt ved:

$$\Delta E_{\text{OH}_{\text{O}}^q}^{\text{f}} = E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_7\text{H}_{\frac{1}{n}}) : q] - E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_7)] - \mu_{\text{H}} + q\mu_{\text{e}} \quad (5.5)$$

Reaksjonen for hydratisering i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  kan i prinsippet foregå på forskjellige måter, som ved å hydratisere oksygevakanter 5.6, eller ved å danne interstitielle oksygenioner 5.7



Ved beregninger av hydratiseringsentalprier må det gjøres et metodevalg. En mulighet involverer å regne ut forskjellene i totalenergi for to defekte systemer som inneholder alle defektene som kompenserer hverandre. En annen lettere metode regnemessig går ut på å kun bruke dannelsesenergien for de isolerte punktdefektene som er involvert. Ved utprøving av disse metodene i en tidligere masteroppgave, utført av Tor Bjørheim [56], viser det seg at beregninger på de komplekse defektene ikke gir påvirkning i resultatet. Den siste metoden er derfor benyttet i denne oppgaven, og beregningene krever mindre regnetid uten å gi betydningsfull forskjell i resultatene.

Hydratiseringsentalpien for hydratisering som involverer oksygenvakanter vil ved denne metoden kalkuleres fra:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{hydr}} = 2E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_7\text{H}_{\frac{1}{n}})] - E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_{7-\frac{1}{n}}) :] \\ - E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_7)] - \mu_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (5.8)$$

og for oksygeninterstitielle:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{hydr}} = 2E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_7\text{H}_{\frac{1}{n}})] + E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_{7+\frac{1}{n}}) :] \\ - 3E^{\text{tot}}[n(\text{TiNb}_2\text{O}_7)] - \mu_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Siden likningene reflekterer dannelse av kompenserende defekter elimineres elektronene i disse hydratiseringsreaksjonene. Ved hydratisering sammen med dannelse av elektroner og oksyngengass, som i likning 2.6 på

side 12, vil det kjemiske potensialet for elektronet inngå i beregninger av hydratiseringsentalpien. Dannelsesenergien i denne reaksjonen vil derfor variere med ferminivået.

### 5.2.3 Kjemisk potensial for atomære spesier

For å definere det kjemiske potensialet for atomære spesier i omgivelsene, modelleres de fasene som atomene utveksles med i omgivelsene. I denne oppgaven inkluderer det  $\text{TiO}_2(\text{s})$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  og  $\text{O}_2(\text{g})$ . For gassmolekyler gjøres dette i VASP med å definere en stor enhetcelle med atomene i riktig posisjon slik at de utgjør et gassmolekyl i hver celle. For oksygen er det viktig å ta hensyn til spinnpolarisering.

Hvis det antas å være likevekt med en gassfase av  $\text{O}_2(\text{g})$ , vil det kjemiske potensialet til oksygen defineres som halvparten av totalenergien til et oksygenmolekyl:

$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} E^{\text{tot}}[\text{O}_2] \quad (5.10)$$

Og tilsvarende for  $\mu_{\text{H}}$ , mens det kjemiske potensialet til  $\text{H}_2\text{O}$  er gitt ved:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = E^{\text{tot}}[\text{H}_2\text{O}] \quad (5.11)$$

For kationdefekter må også det kjemiske potensiale til kationene defineres, og det må tas hensyn til at ternære oksider som  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  eksisterer over et område av det kjemiske potensialet til de ulike komponentene  $\text{TiO}_2$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [41]. Ytterpunktene for  $\mu_{\text{Ti}}$  og  $\mu_{\text{Nb}}$  bestemmes av stabiliteten av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  i forhold til de to oksidene.

Dannelsesreaksjonen og dannelsesenergien for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  utifra de to binære oksidene er gitt ved:



$$\Delta E_{\text{TiNb}_2\text{O}_7}^{\text{f}} = E^{\text{tot}}[\text{TiNb}_2\text{O}_7] - E^{\text{tot}}[\text{Nb}_2\text{O}_5] - E^{\text{tot}}[\text{TiO}_2] \quad (5.13)$$

Ytterpunktene for  $\mu_{\text{Ti}}$  og  $\mu_{\text{Nb}}$  bestemmes av stabiliteten av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  i forhold til de to oksidene.

Det kjemiske potensialet for eksemplevis niob  $\mu_{\text{Nb}}$  som brukes i likning 5.3, vil når  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er i likevekt med  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  kunne defineres som:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Nb}} = \mu_{\text{Nb}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5} &= \frac{1}{2} (E^{\text{tot}}[\text{Nb}_2\text{O}_5] - 5\mu_{\text{O}}) \\ &= \frac{1}{2} (E^{\text{tot}}[\text{Nb}_2\text{O}_5] - \frac{5}{2} E^{\text{tot}}[\text{O}_2]) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Også for titan vil da det kjemiske potensialet  $\mu_{\text{Ti}}$  gis av fra de to fasene i likevekt:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ti}} &= E^{\text{tot}}[\text{TiNb}_2\text{O}_7] - \mu_{\text{Nb}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5} - 7\mu_{\text{O}} \\ &= E^{\text{tot}}[\text{TiNb}_2\text{O}_7] - E^{\text{tot}}[\text{Nb}_2\text{O}_5] - E^{\text{tot}}[\text{O}_2]\end{aligned}\quad (5.15)$$

I det motsatte tilfellet, når systemet er i en titanrik omgivelse vil de kjemiske potensialene være gitt av totalenergien til  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og  $\text{TiO}_2$  som er i likevekt, på en ekvivalent måte. For at ikke  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  skal spontant dekomponere må det kjemiske potensialet til niob og titan følge disse betingelsene:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Nb}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5} + \Delta E_{\text{TiNb}_2\text{O}_7}^f &< \mu_{\text{Nb}} < \mu_{\text{Nb}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5} \\ \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiO}_2} &> \mu_{\text{Ti}} > \mu_{\text{Nb}}^{\text{TiO}_2} + \Delta E_{\text{TiNb}_2\text{O}_7}^f\end{aligned}\quad (5.16)$$

For dopanter vil det kjemiske potensialet være satt av det kjemiske potensialet i oksidet dopanten kommer fra [41].

### 5.2.4 Bestemmelse av båndgap og ferminivå

Det kjemiske potensialet for elektroner  $\mu_e$  er det samme som *ferminivået*,  $\epsilon_f$  som tilsvare den potensielle energien til elektroner og er definert av systemet. For intrinsiske halvledere ved 0K, defineres ferminivået som energien midt i båndgapet til tross for at tilstandstettheten vil være null. Likevel vil det ved temperaturer over 0K, være en endelig sannsynlighet for å finne elektroner i ledningsbåndet og elektronhull i økende grad ved Fermi-Dirac-fordelingen. Dette er instrinsisk ionisasjon over båndgapet  $E_g$ , som er definert som energiforskjellen mellom valensbåndet og ledningsbåndet. Ved å innføre defekter kan ferminivået endres, eksempelvis donorer som vil flytte ferminivået høyere i båndgapet siden de tilfører okkuperte elektrontilstander høyere i energi enn  $\epsilon_f$  for det perfekte krystallsystemet. Dette viser hvordan systemet inkludert defekter vil bestemme ferminivået.

Energien til ledningsbåndet og valensbåndet,  $\epsilon_{\text{LBM}}$  og  $\epsilon_{\text{VBM}}$ , kan beregnes med supercelleberegninger, og derav også energiforskjellen som bestemmer båndgapet. Ved å beregne energiforskjellen mellom det perfekte systemet for det samme systemet men med et ekstra elektron, vil differansen gi energien som kreves for å løfte et elektron fra midten av

## 5.2 Modellering av defekter i krystallinske materialer

båndgapet til ledningsbåndet, og tilsvarende for valensbåndet:

$$\epsilon_{\text{VBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[0] - E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[+1] \quad (5.17)$$

$$\epsilon_{\text{LBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[-1] - E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[0] \quad (5.18)$$

$E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[q]$  angir totalenergien til en supercelle av den perfekte strukturen med ladning  $q$  [57]. Videre gir dette båndgapet ved:

$$E_g = \epsilon_{\text{LBM}} - \epsilon_{\text{VBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[-1] + E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[+1] - 2E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[0] \quad (5.19)$$

### Korreksjon av båndgap

Metoder som benytter seg av GGA og LDA aproksimasjoner er kjent for å underestimere båndgap i halvledere ved modellering. Dette vil påvirke elektrontilstandene i båndgapet og deres energier og burde derfor korrigeres for. I denne oppgaven er det imidlertid ikke valgt å gjøre dette siden verdien kun er brukt som indikasjoner for å danne et bilde av en mulig defektstruktur i materialet.

### Supercellekorreksjon

Ved bruk av supersceller for å beregne dannelsesenergier for defekter, kan energien til elektrontilstander i det defekte systemet, vise avvik fra et reelt system som kun kan beskrives med en uendelig stor supercelle. Dette skyldes en nøytraliserende, homogen bakgrunnsladning som innføres i supercellen når ladede defekter inkluderes [55]. Ladningen fordeles jevnt over hele supercellen, og i uendelig store supersceller vil dette føre til minimale forskjeller i et gitt punkt. I små supersceller vil dette derimot kunne gi opphav til en betydelig ladningsforskjell selv i områder langt fra den defekten. En måte å korrigere for dette er ved å estimere  $\epsilon_{\text{VBM}}$  for systemet med en innført defekt ut ifra valensbåndet for den perfekte strukturen. Valensbåndet korrigeres så ved å analysere det gjennomsnittlige, elektrostatisk potensialet på en testladning i den perfekte og defekte strukturen, f. eks. potensialet for et ion, i et annet område av cellen enn hvor defekten er lokalisert [58]. Differansen mellom potensialet i det defekte systemet  $V_d$ , og i den perfekte cellen,  $V_p$  vil gi et korrigeringsledd og valensbåndet kan uttrykkes ved:

$$\epsilon_{\text{VBM,defekt}} = \epsilon_{\text{VBM,perfekt}} + (V_d - V_p) \quad (5.20)$$

For en ladet defekt med ladning  $q$  må da dannelsesenergien korrigeres med supercellekorreksjonsfaktoren  $E_{\text{SKF}}$ :

$$E_{\text{SKF}} = +q(V_{\text{d}} - V_{\text{p}}) \quad (5.21)$$

### 5.2.5 DFT som svart-boks-verktøy

Forskjellige forskningsfelt fokuserer på forskjellige egenskaper ved materialer, og det finnes mange modelleringspakker som spesialiserer seg på å løse enkelte problem, i jakten på bestemte egenskaper. Men ofte er det ikke mulig å oppnå gode resultater på alle områder samtidig. Tilnærminger som gir gode resultater for krystallstruktur kan for eksempel gi dårlige estimeringer av båndgap. Derfor er det viktig å være bevisst i valget av modelleringsverktøy og parametere i forhold til hva som er hovedmålet av modelleringen. DFT er i økende grad blitt vanlig å utnytte som modelleringsverktøy, uten spesifikk opplæring eller uten inngående kjennskap til den underliggende teorien som modelleringen er basert på. Dette kan begrense resultatene og tolkningen av feilkilder. Dette forsvares ofte ved å se på det som modelleringseksperimenter på lik linje med laboratorieforsøk. I eksperimentelle forsøk kan forskere benytte seg av apparater og måleteknikker uten kunnskap rundt alle de mekanismer som målingene bygger på, og det gjøres både brukerfeil, apparatfeil og tolkningsfeil. I tillegg er det vist at DFT i mange tilfeller gir resultater som samsvarer godt med observerte verdier, og dermed kan bidra til en bedre forklaring på hva eksperimentelle resultater kommer av. DFT som et såkalt "black-box"-verktøy kan gi nye muligheter til enkelt å skaffe tilleggsinformasjon ved forskning og det er det arbeidet i denne oppgaven tar sikte på.



# Kapittel 6

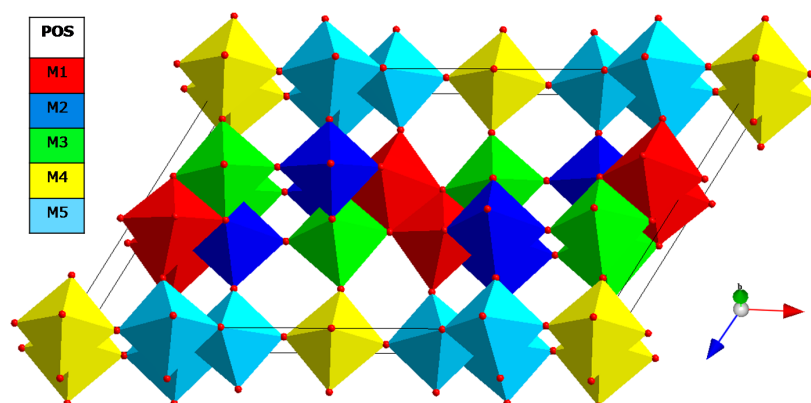
## Modelleringsresultater

Resultater fra grunntilstands- og defektberegninger på  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , vil i dette kapittelet bli presentert. De tre gunstigste konfigurasjonene blant de mange mulige konfigurasjonene med hensyn på kationfordeling, vil bli kommentert, før de modellerte defektene vil bli gjennomgått. Til slutt vil hydratiseringsentalpien bli presentert

### 6.1 Modellering av grunntilstanden

Et system med fullstendig kationuorden vil i prinsippet ha flere energi-ekvivalente grunntilstander hvor kationfordelingen varierer mellom de forskjellige konfigurasjonene. For  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  har derimot teoretiske studier og nøytrondiffraksjon vist at Ti-ioner har en preferanse for posisjoner i de mest kantdelende koordinasjonspolyedrene [29,30]. Dette er en naturlig konsekvens av at  $\text{Ti}^{+4}$  har lavere valens enn  $\text{Nb}^{5+}$ , både utifra kationfrastøtning og hvor mye oksygen i koordinasjonsoktaedrene deles med nabokationer. I likhet vil Nb i størst grad okkupere posisjonene i oktaedre som kun deler hjørner. Wykoffposisjonene er listet i tabell 3.1 på side 38, og figur 6.1 viser den perfekte strukturen, hvor de forskjellige posisjonene er markert med M1-M5. For kationposisjonen som er betegnet M2, er det målt en gjennomsnittlig Ti-okkupasjon på 64% med nøytrondiffraksjon i et tidligere arbeid [29]. Verdier fra tidligere gjennomførte studier av kationfordelingen er listet i tabell 3.2 på side 42.

For å finne en grunntilstanden (konfigurasjonen med lavest totalenergi), måtte det ved DFT-modellering gjøres noen valg. I prinsippet finnes det 18564 måter å plassere Ti og Nb i forhold til hverandre i en  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -enhetcelle med 18 kationposisjoner, og for å være sikker på at grunntilstan-



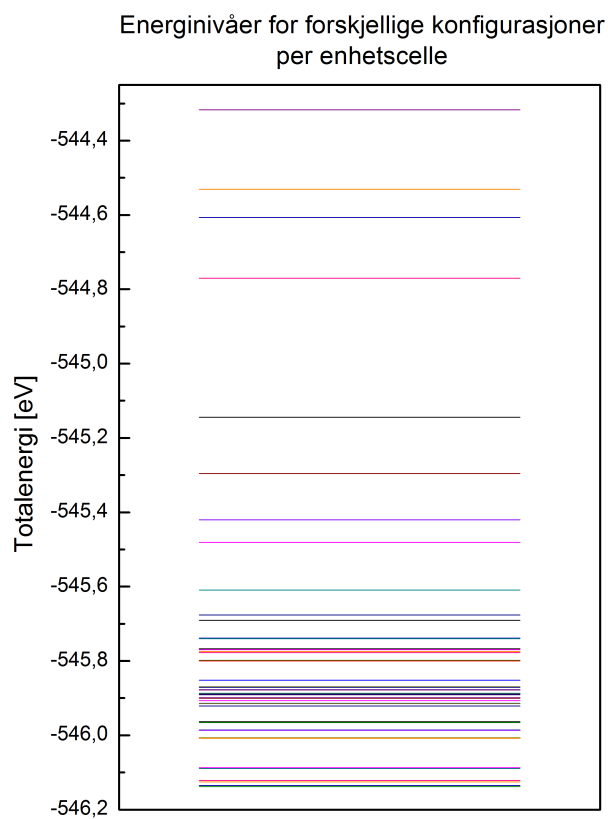
Figur 6.1: Den perfekte strukturen med de forskjellige metallposisjonene, M1-M5, markert.

den ble funnet, ble det testet i overkant av 70 forskjellige konfigurasjoner ved å variere kationfordelingen mellom de ulike posisjonene. Konfigurasjonene ble utvalgt basert på de publiserte verdiene for kationokkupasjon, samt vilkårlig fordeling av de ulike kationene. Totalenergien for enkle enhetsceller med 6 formelenheter  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , for alle de utprøvde konfigurasjonene, er plottet i figur 6.2.

Totaldifferansen for konfigurasjonene endte innenfor et intervall på 2 eV som tilsvarer en energiforskjell på 32,16 kJ/mol for en formelenhet, og størsteparten endte innenfor 0,3 eV (4,82 kJ/mol per formelenhet). De tre gunstigste konfigurasjonene endte derimot innenfor et spenn på kun 0,025 eV (0,4 kJ/mol). Energidifferansen kan ses på som entalpiendringen for bytte av kationer mellom posisjonene. De relativt små energiforskjellene indikerer at de fleste konfigurasjonene vil være tilstede ved allerede ved ca 300°C, en temperatur hvor den termiske energien er større enn energidifferansen. Kationuorden vil gi et stort bidrag til entropi ved økende temperatur i form av konfigurasjonell entropi.

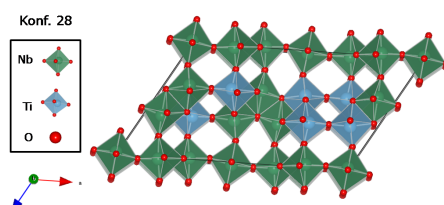
De mest stabile konfigurasjonene ble oppnådd ved fordeling av Ti-ioner i posisjoner merket M2 i figur 6.1, som er oktaedre med størst grad av kantdeling og hjørnedeling. Konfigurasjonene med høyest energi har derimot Ti-ionene fordelt i posisjoner merket M4, som kun er hjørnedelende. Dette samsvarer med de tidligere resultater [29,30]. De tre konfigurasjonene med lavest energi er avbildet i figur 6.3, 6.4 og 6.5, og enhetscelleparametrene er listet i tabell 6.1 sammen med celleparametre

## 6.1 Modellering av grunntilstanden



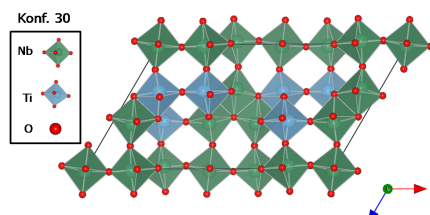
Figur 6.2: Totalenergier for 1x1x1 celler av de forskjellige utprøvde konfigurasjonene.

fra XRD for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [30].

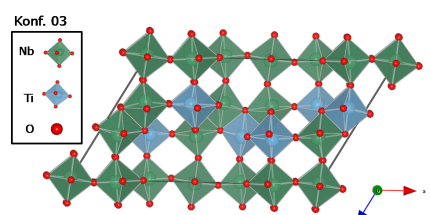


Figur 6.3: Konfigurasjon 28, konfigurasjonen med lavest energi.

Celleparametrene stemmer godt med eksperimentelle verdier for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  fra XRD [30], men grunntilstanden som ble funnet hadde fire Ti i M2-posisjonene og to i M3. Grunntilstanden samsvarer derfor kun delvis



Figur 6.4: Konfigurasjon 30, den andre mest stabile konfigurasjonen.



Figur 6.5: Konfigurasjon 03, den tredje mest stabile konfigurasjonen.

med de rapporterte fordelinger som har vist at M1-posisjonen har en prosentvis høyere okkupasjon enn M3 av Ti-ioner. Kationordningen i den oppnådde grunntilstanden danner i tillegg Ti-kanaler gjennom sjiktene av oktaedre, se figur 6.3. Denne koordinasjonen av Ti, gir derfor en relaxerende effekt på strukturen. Denne kanalen er liknende de kanalene som finnes i  $\text{TiO}_2$ , rutil-strukturen.

Utprøvingen av konfigurasjoner, viste at det er flere faktorer som spiller inn ved kationfordelingen. Oktaedrene som koordinerer de forskjellige Wykoffposisjonene har forskjellig grad av hjørne- og kantdeling, og oksygenene vil derfor være delt mellom kationene i varierende grad. Påviste energidifferanser mellom to konfigurasjoner hvor den eneste forskjellen i

Tabell 6.1: Tabellen viser celleparametrene for de tre konfigurasjonene med lavest energi sammenliknet med eksperimentelle data hentet fra [30].

	XRD	Konf. 28	Diff.	Konf. 30	Diff.	Konf. 03	Diff.
<b>a</b>	20,351(3)Å	20,4884	0,70 %	20,4843	0,70 %	20,4427	0,40 %
<b>b</b>	3,801(2)Å	3,7951	0,20 %	3,7962	0,10 %	3,8003	0,02 %
<b>c</b>	11,882(2)Å	11,8898	0,06 %	11,8896	0,06 %	11,8806	0,01 %
<b><math>\beta</math></b>	120,19	120,523	0,30 %	120,523	0,30 %	120,341	0,10 %

kationfordeling var endring mellom to posisjoner innen samme Wykoff-posisjon for et Ti-ion, konstaterer at også kation frastøtning og relaxering av oksygenpolyedre utgjør en viktig faktor.

## 6.2 Defektmodellering

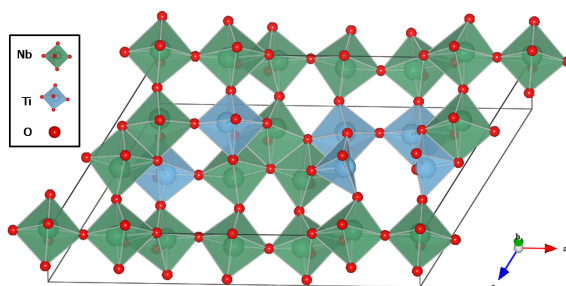
Defektberegningene ble begrenset til de typer defekter som hadde vist seg interessante fra tidligere arbeid på  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [1], og hovedsaklig grunntilstanden ble benyttet som utgangskonfigurasjon for defektmodellering. Oksygenvakanser og interstitielle, ble også modellert med utgangspunkt i de tre mest stabile konfigurasjonene for å forsikre at modelleringen i grunntilstanden ga riktige trender med hensyn på kationkoordinasjon rundt defektene.

### 6.2.1 Oksygenvakanser

For oksygenvakansene ble det observert en tydelig trend hvor vakante oksygenposisjoner mellom to hjørnedelende oktaedre var mest stabil. Slike oksygenvakanser vil kun påvirke oksygenkoordinasjonen til to kationer, imotsetning til vakante oksygenposisjoner mellom kantdelendeoktaedre som vil endre koordinasjonen for flere kationer. Vakante oksygenposisjoner som koordinerte Ti, ga i tillegg de gunstigste konfigurasjonene, sannsynligvis grunnet den lavere valensen for Ti i forhold til Nb. Figur 6.6 viser den mest stabile konfigurasjonen med en oksygenvakans som ble funnet for grunntilstanden (grunntilstanden er navngitt konfigurasjon 28). Alle konfigurasjonene ga liknende trender, hvor vakante posisjoner på hjørnedelende oksygenpolyedre var favorisert, og de gunstigst i polyedre som koordinerte Ti-ioner.

### 6.2.2 Oksygeninterstitielle

Den mest gunstige konfigurasjonen som ble funnet for oksygen interstitielt i grunntilstanden, er gitt i figur 6.7. Defekten har effektivt to negative ladninger og er her plassert midt i den ene åpne kanalen. Følgene av denne koordinasjonen er at to oksygenoktaedre rundt to Nb får et ekstra oksygen og Nb-ionene blir 7 koordinert. Videre ble to oksygenoktaedre rundt to Ti veldig forskjøvet slik at Ti-ionet ble trigonalt prismekoordinert, hvor det interstitielle oksygenet inngikk i de nye polyedrene. Oksygenet

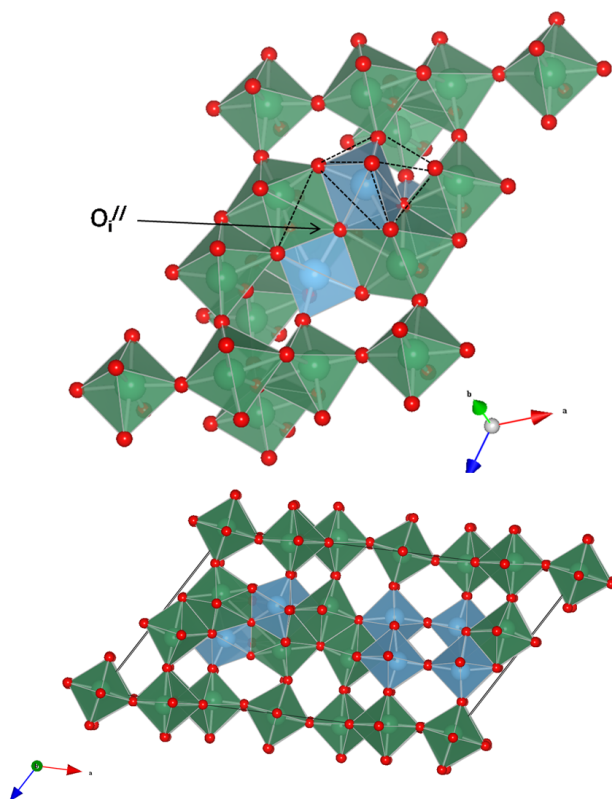


Figur 6.6: Den mest stabile konfigurasjonen med en oksygenvakans for grunntilstanden, konfigurasjon 28. Her er vakansen plassert i en oksygenposisjon som i utgangspunktet var hjørnedelende, og mellom to titanatomer.

som er posisjonert på motstående side av disse to Ti-ionene i forhold til det interstitielle oksygenet, inngikk før inkorporeringen i koordinasjonspolyedret til Ti, men er nå ikke lenger bundet til Ti. Dette fører igjen til at de omliggende kationene får en høyere effektiv koordinasjon av oksygen, figur 6.7. Mange defektkonfigurasjoner med oksygeninterstitielle liknet i dannelsesenergi og lå kun 0,1 eV over den gunstigste defektkonfigurasjonen i energi, og en av de er illustrert i figur 6.8. Disse hadde en plassering av det interstitielle atomet mellom to Nb, slik at Nb-ionene fikk to oksygen istedet for ett i mellom seg, og ble 7-koordinerte. De to oksygenatomene lå da symmetrisk på hver sin side av aksen mellom de to niobatomene. Denne typen interstitielle posisjoner ble funnet å være gunstigst i de to andre konfigurasjonene som også ble brukt som utgangspunkt (konfigurasjon 30 og 3).

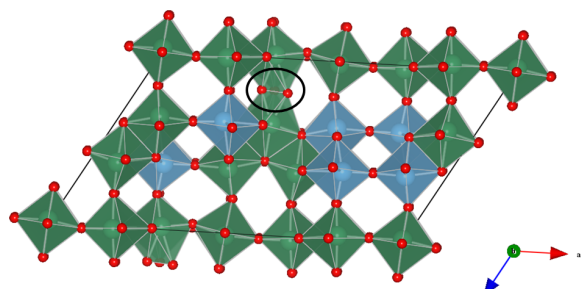
### 6.2.3 Protoner

Interstitielle protoner kan, på grunn av størrelsen, oppta mange ulike posisjoner i en struktur. Et estimat på de mest gunstige posisjonene for hydrogeninkorporering i strukturen ble derfor funnet ved beregninger av den statiske potensialflaten (PES, se avsnitt 5.2.2), som er illustrert med en iso-overflate i figur 6.9. Fargedifferansen på overflaten indikerer energidifferansen mellom den perfekte strukturen og et systemet som har et proton plassert i de forskjellige punktene. Som i de fleste oksider indikerer overflaten at hydrogen vil befinne seg i nærheten av et oksygenion. De



Figur 6.7:

**Oksygeninterstitiell.** Over: Forstørrelse av de aktuelle polyedrene, med streker som indikerer hvor kantene til de tidligere oktaedrene befant seg. Under: Oversikt over strukturen med interstitielt oksygen. Det interstitielle oksygenatomet befinner seg i kanalen på venstre side.

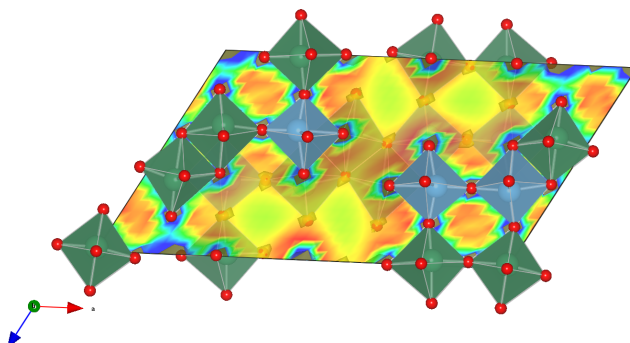


Figur 6.8:

**Oksygeninterstitiell.**

Nest mest gunstig defekt-konfigurasjon for oksygen interstitielt i strukturen, hvor to Nb-ioner blir 7 koordinert.

gunstigste posisjonene for protoner ble deretter modellert med fullstendig strukturell relaxering, og den mest stabile konfigurasjonen er gitt i figur 6.10. De optimerte konfigurasjonene samsvarte godt med minima i potensialflaten, og i disse posisjonene danner protonet en kort OH-binding på 0.99 Å til det nærmeste oksygenet og en lengre binding på 2.05 Å til det nest nærmeste oksygenet. Protonet er videre orientert slik at OH og OH..O bindingene er orientert i samme plan. De mest gunstige posisjonene ble alle funnet å være i nærheten av oksygen i polyedre som ligger rundt titan, og posisjoner i kanalene som dannes av titan i grunntilstanden (konfigurasjon 28), ligger kun 0,1 eV over i dannelsesenergi enn den gunstigste posisjonen som er illustrert.

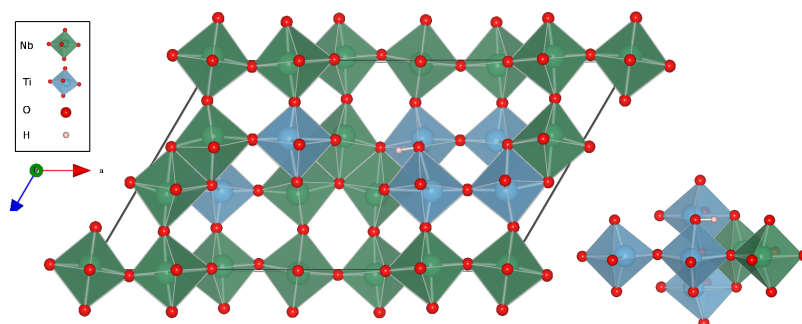


Figur 6.9: Isooverflate som representerer energidifferanser ved inkorporering av et proton ved forskjellige punkter i strukturen. Rødt indikerer de gunstigste posisjonene.

### 6.2.4 Kationdefekter

Ti- og Nb-interstitielle ble modellert i grunntilstanden, og viste høy grad av omorganisering av oksygenpolyedre i nærheten. Oksygenatomer ble flyttet slik at de ga fulle koordinasjonspolyedre rundt de interstitielle kationene. Høye dannelsesenergier ble beregnet, som mest sannsynlig skyldes store forskyvninger i strukturen og disse defektene er derfor entalpimessig svært ugunstige. Kationsubstitusjon ble også modellert, og ingen av defektkonfigurasjonene fikk store forskyvninger ved bytte av et Ti-ion mot et Nb-ion, eller omvendt.





Figur 6.10: Den mest stabile konfigurasjonen med en hydroksiddefekt. Protonet ligger bundet til et oksygen som binder sammen tre hjørnede-lende oktaedre med titan, og i samme plan som nærmeste oksygen. Konfigurasjonen er illustrert i to retninger for å vise at OH-bindingen ligger i b-planet.

## 6.3 Dannelsesenergier for defekter

Dannelsesenergien for defekter er beregnet fra differansen mellom totalenergien for systemer med og uten defekter, og fra det kjemiske potensialet for de involverte speciene i omgivelsene. Figur 6.11, viser beregnede dannelsesenergier for de ulike defektene som funksjon av ferminivået (kjemisk potensial til elektroner) under henholdsvis  $\text{TiO}_2$ - og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -rike omgivelser (se avsnitt 5.2.3). Ferminivået kan ha alle energier i båndgapet, men er bestemt av de defektene som vil være tilstede. Donordefekter vil øke ferminivået mens akseptorer vil senke det, og det er krysningsspunktet mellom de to gunstigste defektene (som kan kompensere hverandre) som setter ferminivået ved elektronøytraliteten. Ettersom den utførte DFT-modelleringen er grunntilstandsmodellering, representerer de beregnede dannelsesenergiene entalpiendringen for systemet ved 0K. Stigningstallet til de ulike defektene gjenspeiler defektens ladningstilstand, og ferminivået der stigningstallet endres indikerer om de ulike defektene kan eksistere i ulike ladningstilstander.

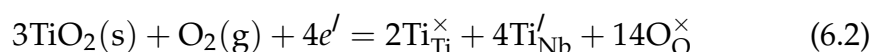
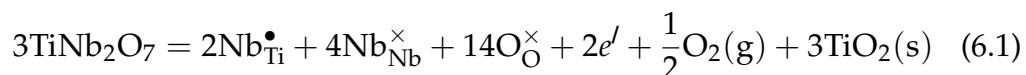
De presenterte grafene viser tydelig at slik multivalens er mulig for en rekke av de inkluderte defektene. Av donordefektene gjelder dette  $\text{Nb}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ ,  $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ , og  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ , mens de av de inkluderte akseptordefektene kun er  $\text{O}_i^{\bullet\bullet}$  som kan eksistere i ulike ladningstilstander. Defekter som

viser denne oppførselen betegnes henholdsvis dype donorer og akseptorer, og energiavstanden mellom ferminivået der defekten endrer ladningstilstand og lednings- eller valensbåndet gir ioniseringsenergien for defekten. For  $O_i^{//}$  kan det merkes at overgangsnivået faktisk fremkommer over halvveis i båndgapet, til tross for at defekten er en akseptor. Dette kan forklares med at den nøytrale defekten stabiliseres i forhold til de ladede av strukturelle relaxering rundt defekten. Defektene som ikke viser et slikt overgangsnivå betegnes grunne donorer, og defekten kan i slike tilfeller kun eksistere i den fullstendig ioniserte ladningstilstanden. For defektene inkludert i figur 6.11 gjelder dette akseptordefekten  $Ti_{Nb}'$ , samt  $OH_O^\bullet$ . Hydrogendefekter ble kun modellert med en effektiv positiv ladning, men tilstandstettheten (DOS) for enhetscellen med en hydrogendefekt, indikerer at hydrogentilstandene fremkommer i ledningsbåndet.

Grafene viser tydelig at de to interstitielle kationdefektene har en svært høy dannelsesenergi under de antatte betingelsene, Ettersom dannelsesenergien gjenspeiler defektens stabilitet, indikerer dette igjen at disse defektene sannsynligvis kun vil være tilstede som minoritetsdefekter i materialet. Grafene viser derimot at de to substitusjonelle kationdefektene  $Nb_{Ti}^\bullet$ , og  $Ti_{Nb}'$  har lave dannelsesenergier både under Ti og Nb-rike betingelser, samt for alle ferminivåer. Under Nb-rike betingelser krysser dannelsesenergien for de to defektene hverandre i et punkt som tilsvarer en dannelsesenergi på rett under 0 eV. En negativ dannelsesenergi indikerer at defekten er mer stabil enn den perfekte strukturen og anser en dannelsen av disse som kompensierende defekter vil dette kun gi opphav til kationuorden i materialet. Denne kationuordenen innebærer like mengder enhetsceller med overstøkiometri av Ti og med Nb.

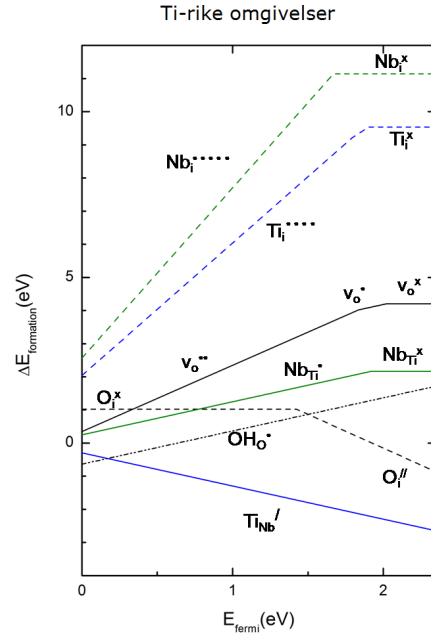
De lave/negative dannelsesenergiene for disse to defektene gjenspeiler også vanskeligheten ved modellering av defekter i en uordnet struktur, men et viktig poeng ved de presenterte resultatene er at begge defektene er svært gunstige i materialet.

Reaksjonene for dannelsen av Nb- og Ti-overstøkiometri i likevekt med  $TiO_2$  kan uttrykkes ved:

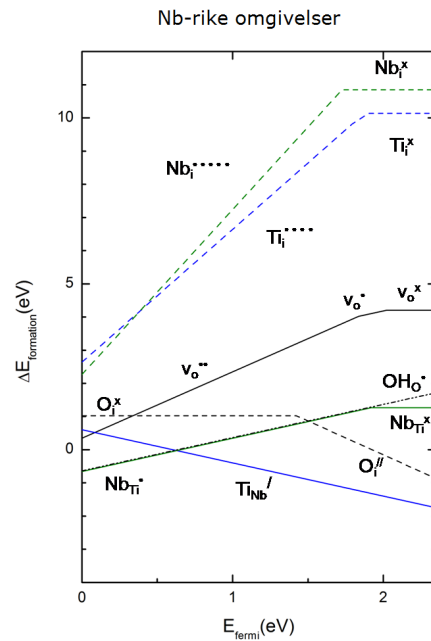


hvor dannelsen av  $Nb_{Ti}^\bullet$  inkluderer utfelling av  $TiO_2$ , og for  $Ti_{Nb}'$ , inkorporering av  $TiO_2$ . Likeledes vil substitusjon i likevekt med  $Nb_2O_5$

### 6.3 Dannelsesenergi for defekter



(a) Kjemisk potensial for kationer gitt av  $\text{TiO}_2$



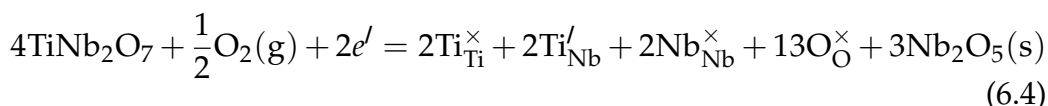
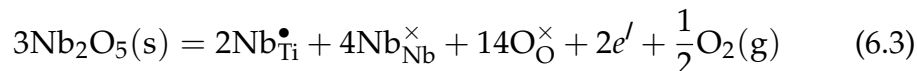
(b) Kjemisk potensial for kationer gitt av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Figur 6.11: Dannelsesenergi for defekter som funksjon av  $E_{\text{fermi}}$

## Kapittel 6. Modelleringsresultater

---

kunne uttrykkes ved:



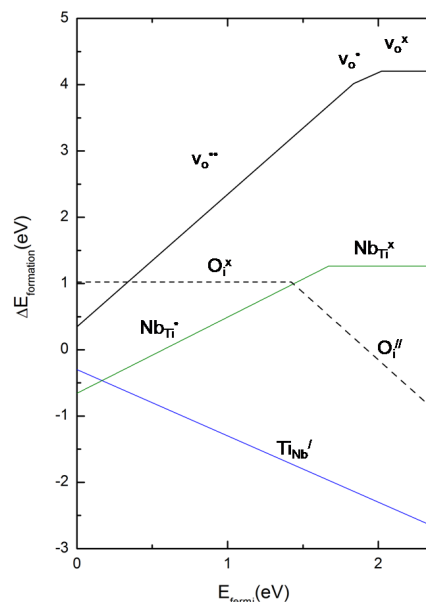
For interstitielle kationdefekter vil reaksjonslikningene være liknende.

Sett bort fra kationdefektene har protonet også en relativt lav dannelsesenergi i materialet og er omtrent like gunstig som  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$  i Nb-rike betingelser. Dette indikerer igjen at protoner kan inkorporeres i materialet og at de vil påvirke materialets egenskaper. De to oksygendefektene har derimot noe høyere dannelsesenergier enn de to kationdefektene under disse betingelsene.

Det bør merkes at de presenterte dannelsesenergien kun gir en indikasjon på den relative stabiliteten av de ulike defektene i materialet. Mer spesifikt vil de kjemiske potensialene for gassene endres betraktelig med  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$  og ikke minst temperatur. Eksempelvis vil temperaturer over 0 K resultere i at det kjemiske potensialet for både  $\text{O}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  synker. Dette vil igjen resultere i at alle defekter som innebærer absorpsjon av gassmolekyler blir mindre gunstige (høyere dannelsesenergi), mens defekter som innebærer desorpsjon av gassmolekylene vil bli mer gunstige (lavere dannelsesenergi). Mer spesifikt vil  $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  og de to substitusjonelle kationdefektene bli mer gunstige, mens oksygeninterstitielle og protoner vil bli mindre gunstige.

### Dannelse av overstøkiometri ved syntese

Når  $\text{TiO}_2$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reagerer for å danne  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , vil alle de tre fasene være tilstede, og dannelsen  $\text{Ti}_{\text{Nb}}'$  og  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$  vil kunne skje i likevekt med sine respektive binære oksider. Dette kan ses på et tilfelle av doping. Ettersom det er av en viss interesse å undersøke hvorvidt det er gunstig å danne overstøkiometri ved syntese kan det være gunstig å sammenlikne dannelsesenergien for overstøkiometri av de to metallene i likevekt med sitt opprinnelige binære oksid. Figur 6.12 viser dannelsesenergien av  $\text{Ti}_{\text{Nb}}'$  ved likevekt mellom  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og  $\text{TiO}_2$ , energien for dannelsen av  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$  ved likevekt med  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sammen med oksygendefektene. Også under denne betingelsen dominerer de to kationdefektene, og skjæringspunktet tilsvarer igjen en negativ dannelsesenergi for defektene.



Figur 6.12: Dannelsesenergien for kationdefekter ved substitusjon, hvor det kjemiske potensialet er gitt av deres respektive binære oksider, samt dannelsesenergier for oksygendefekter.

De to kationdefektene kan kompensere hverandre, og reaksjonen:



har negativ entalpi -0,25 eV for den mest gunstige konfigurasjonen, som kan indikere at det vil finnes enhetsceller hvor det er overstøkiometri av de forskjellige kationene i kompenserende mengder.

#### 6.3.1 Hydratiseringsentalpi

Under eksperimentelle studier, observeres det ofte at protoner inkorporeres i materialet på bekostning av oksygenvakanser gjennom dissosiativ hydratisering av oksygenvakanser (se i avsnitt 5.2.1). For  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  har det derimot blitt foreslått at materialet vil hydratiseres ved samtidig dannelse av oksygeninterstitielle. Verdiene er listet i tabell 6.2.

Tabell 6.2: Hydratiseringsentalpi ved samtidig dannelse av  $O_i^{//}$ , og ved hydratisering av  $v_O^{\bullet\bullet}$

	$\Delta H_{O_i^{//}}^{\text{hydr}}$	$\Delta H_{v_O^{\bullet\bullet}}^{\text{hydr}}$
eV	1,25	-0,69
kJ/mol	120	-66

Entalpiene for de to reaksjonene er beregnet basert på totalenergiene til de ulike defekte og speciene som inngår i reaksjonene (se avsnitt 5.2.1), og er gjengitt i tabell 6.2. Ettersom ingen av reaksjonene gir netto overskudd eller underskudd av elektroner, vil de beregnede entalpiendringene være uavhengig av ferminivået i materialet, i motsetning til dannelsesenergiene for de isolerte defektene. For hydratisering av oksygenvakanser, er den beregnede entalpiendringen negativ, slik som ofte observeres for ulike oksider, eksempelvis de fleste perovskitter [7]. For hydratisering med samtidig dannelse av oksygen interstitielle, er derimot entalpiendringen positiv og reaksjonen er altså endoterm.

# Kapittel 7

## Eksperimentelle resultater

Elektrisk karakterisering ble hovedsaklig utført på de to akseptordopede prøvene pr2 og pr2\_2. Disse prøvene var nominelt dopet,  $\text{Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,03}\text{Nb}_{1,98}\text{O}_7$  og viste seg å ha en hovedfase med overstøkiometri av Nb og en sekundærfase rik på Ti. Siden det sammenlikningsgrunnlaget for disse dopede prøvene, var resultater fra et tidligere arbeid på en prøve av udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , presentert av Wen [1], var det interessant å se i hvilken grad disse resultatene kunne reproduseres, og om alle synteser konsekvent ga overstøkiometri av Nb. I tillegg var det av en viss interesse å se om det var mulig å akseptordope materialet med en høy konsentrasjon, eller om det fantes løselighetsgrenser. På grunnlag av dette ble det i tillegg utført enkelte ledningsevнемålinger på syntetiserte prøver av udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og prøver med høyere konsentrasjon doping av aluminium, samt sammensetningsanalyser. Resultater fra materialkarakterisering av disse prøvene vil først bli presentert i dette kapitlet, etterfulgt av dilatometriresultatene. Til slutt vil resultatene fra elektrisk karakterisering bli lagt frem, sammen med resultatene fra den siste sammensetningsanalysen som ble gjort på en delvis redusert prøve av pr2\_2.

### 7.1 Materialkarakterisering

Røntgendiffraksjon og karakterisering med SEM, ble det gjort av alle de syntetiserte prøvene. I tillegg ble utført kvantitative sammensetningsanalyser med mikrosonde av de ulike prøvene, for å undersøke hvilke kationforhold som kunne forventes å finne i dopet og udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Med WDS-detektorer i en mikrosonde, er det mulig å gjøre punktanalyser med større sikkerhet i forhold til målinger gjort med en EDS-detektor. I dette

delkapittelet vil materialkarakterisering av pr2, pr3 og pr4, bli presentert i den gitte rekkefølgen.

### 7.1.1 Karakterisering av 1% dopede prøver, pr2 og pr2\_2

Det ble syntetisert to  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -prøver som var nominelt dopet med 1 mol% aluminium. Disse prøvene var begge fremstilt fra samme syntese-prosess, og er kalt pr2 og pr2\_2.

#### Diffraktogram fra XRD

Røngtenkarakterisering av pr2 viste klart og tydelig overensstemmelse med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , se figur 7.3. Detektoren har en deteksjonsgrense på ca 4 at%, som betyr at en eventuell sekundærfase vil ha konsentrasjoner under dette, siden ingen andre faser var detekterbare.

#### Energidispersiv punktanalyse av overflate

Punktanalyse på krystallkorn i pr2, viste med SEM en fase rikere på niob enn forventet. Figur 7.1 viser fasekontrastbilde av krystallkornene. Aluminium ble påvist i den antatte  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -fasen, og det ble i tillegg oppdaget en liten mengde titanrik sekundærfase som kunne sees som korn med en mørkere fasekontrast. EDS-detektoren i SEM-en var under analysen var skjevt instilt og trengte reparasjon, slik at punktanalysen kun kunne brukes som indikasjon på sammensetning. Hovedfasen og sekundærfasen ble analysert med mikrosonde.

#### Punktanalyse av tverrsnitt med mikrosonde

Fasekontrastbilder tatt med mikrosonden er vist figur 7.2. De titanrike sekundærfasene var også synlig i fasekontrastbildene i mikrosonden, men kunne forveksles med porer siden de hadde en mørk kontrast. Resultatene fra punktanalysene med mikrosonden er gitt i tabell 7.1, 7.2 og 7.3.

Pr2 og pr2\_2 er som nevnt antatt å inneholde faser med lik sammensetning. Punktanalysen av hovedfasen med mikrosonde ga en sammensetning som liknet  $\text{Ti}_{0,94}\text{Al}_{0,03}\text{Nb}_{2,03}\text{O}_7$ . Dopanten, aluminium, hadde reagert med de to andre reaktantene, men utifra støkiometrien så det ut til at aluminium kun hadde substituert titan. Videre kunne det også ses at det var overstøkiometri av niob (atom% > 20%), og at også niob hadde



## 7.1 Materialkarakterisering

Tabell 7.1: Sammensetningsanalyse av hovedfasen i pr2, med 20 s. telletid.

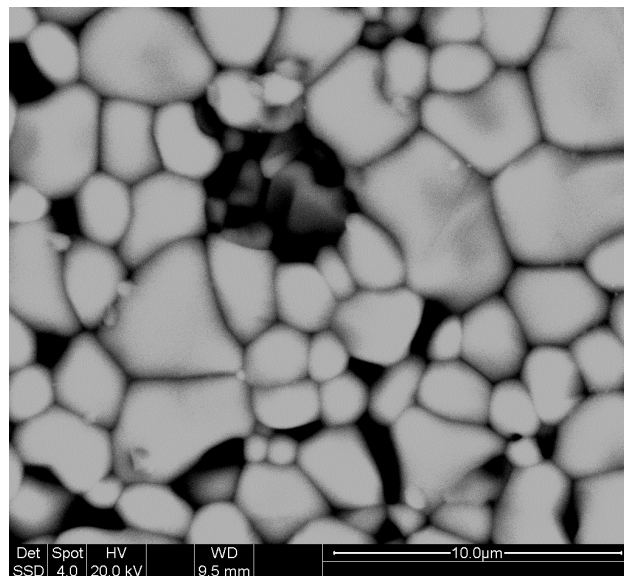
Element	vekt%	std.avvik ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	std.avvik ( $2\sigma$ )
Nb	54,68	0,45	20,296	0,33
Ti	13,06	0,038	9,405	0,06
Al	0,24	0,007	0,301	0,02
O	32,48		69,999	
Sum	100,4508		100	

Tabell 7.2: Sammensetningsanalyse av hovedfasen i pr2, med 40 s telletid.

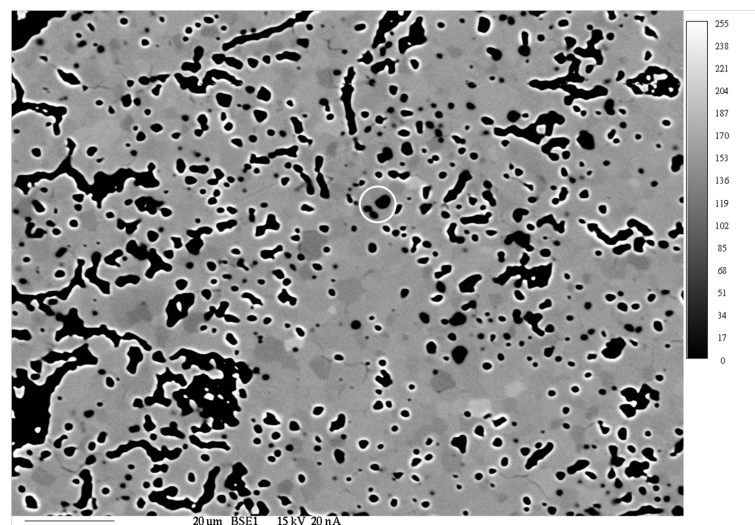
Element	vekt%	std.avvik ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	std.avvik ( $2\sigma$ )
Ti	12,82	0,03	9,249	0,04
Nb	54,95	0,219	20,430	0,14
Al	0,231	0,004	0,297	0,01
Si	0,0007	0,003	0,0008	0,01
O	32,4349		70,022	
Sum	100,4463		100	

Tabell 7.3: Sammensetningsanalyse av sekundærfasen i pr2, med 20 s telletid.

Element	vekt%	std.avvik ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	std.avvik ( $2\sigma$ )
Nb	16,64	0,24	5,049	0,15
Ti	13,17	0,10	25,208	0,10
Al	0,22	0,02	2,682	0,04
O	32,72		67,061	



Figur 7.1: SEM-bilder tatt med SSD-detektor, av pr2. Den titanrike sekundærfasen er lett synlig med mørkere fasekontrast.



Figur 7.2: Oversiktsbilde hvor den titanrike fasen er markert.

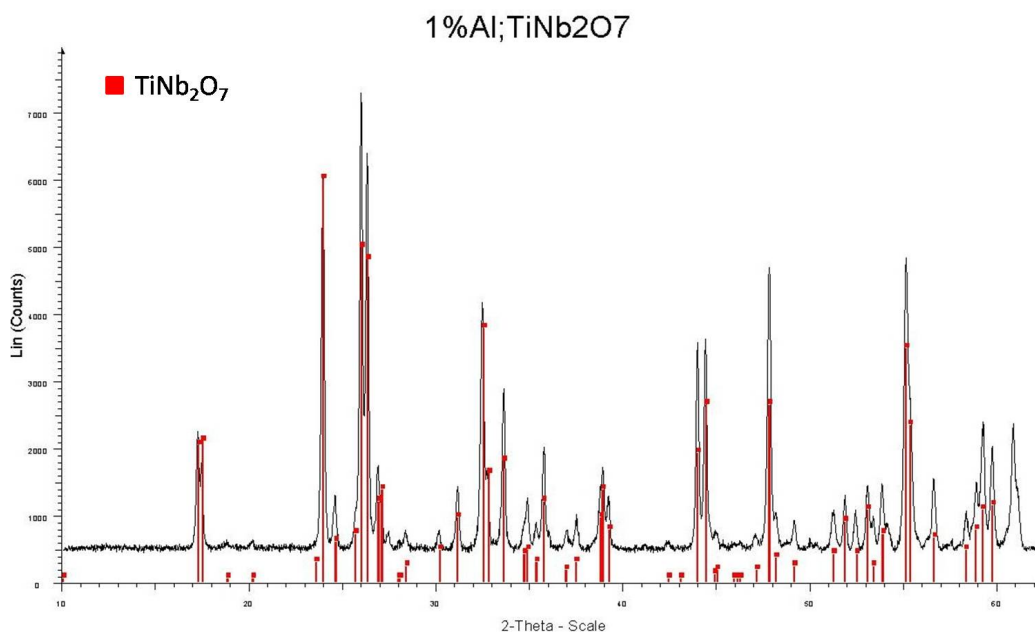
substituert titan i forhold den perfekte støkiometrien. Mengden niob som substituerte titan, liknet mengden av aluminium i fasen. I hovedfasen var titan substituert med ca. 3% aluminium og ca. 3% niob, som tilsammen ga

6% substitusjon. Hvorvidt det var en høyere konsentrasjon av niob overstøkiometri eller aluminium, var det ikke mulig å si utifra analysene, basert på det store standardavviket  $2 \cdot \sigma$ . Dette ville ha avgjort om materialet var effektivt donordopet eller akseptordopet.

Enkelte punktanalyser ga varierende forhold mellom atomprosent av aluminium og niob i overstøkiometri, som pekte begge veier, men disse resultatene vil ikke bli presentert grunnet stor usikkerhet i målingene. Fasekontrastbildet tatt i mikrosonden (figur 7.2), viser forskjellige fargegraderinger i hovedfasen synlig, men disse områdene viste alle liknende sammensetninger. Den generelle trenden for målepunktene var en liten overvekt av niob i overstøkiometri (ca 0,1-0,2 mol%) i forhold til aluminium, men med stort standardavvik i niobmålingene ( $\pm 2\sigma$ ) kunne det likevel være en større mengde aluminium som substituerte titan. Det er likevel verdt å merke seg at dette kan være en indikasjon på variasjoner i støkiometri mellom forskjellige krystallkorn både med tanke på forhold mellom aluminium og niob i overstøkiometri, og ved mengde substitusjon av titan. Fargegraderinger kan også komme fra krystallretninger som gir ulik refleksjon av elektroner. Det var ingen av resultatene som viste store avvik fra de presenterte resultatene og variasjonene var innenfor 0,5mol%.

Sekundærfasen som var titanrik ble antatt å rutil-struktur, og inneholdt også niob og aluminium.  $\text{TiO}_2$  har en vist løselighet av niob på opp til 8-10 mol% [22], og virket til å ha løst tilsammen 3-4mol% niob og aluminium.

Ved analysen av pr2, ble det også oppdaget sinkforurensning i de ytterste 100 nm av prøven, men kun i sekundærfasene. Dette er antatt å være sinkrester fra målecellen som har reagert med de titanrike sekundærfasene under utførte ledningsevnmålinger. Det var ingen grunn til å tro at dette har påvirket ledningsevnen til prøven, siden det bare oppsto forurensninger i sekundærfasene.



Figur 7.3: Røngtendiffraktogram av pr2\_2 som viser samsvar med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

### 7.1.2 Karakterisering av 5% dopet prøve, pr3

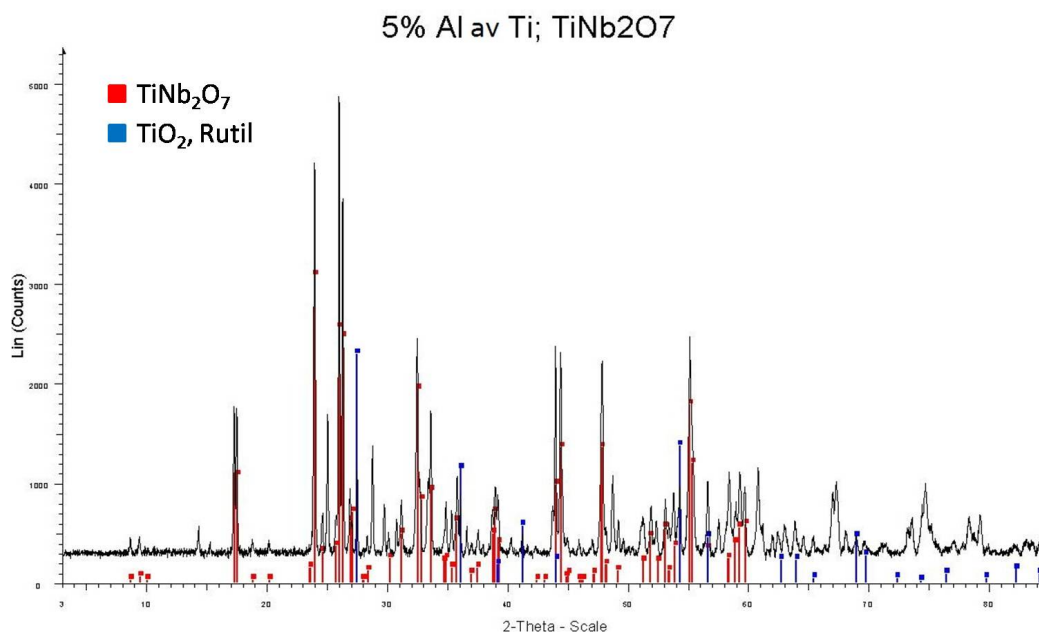
Prøven pr3, hadde en synlig gråtone i fargen i forhold til de andre syntetiserte prøvene. Denne prøven var forsøkt syntetisert med et blandingsforhold som skulle tilsvare 5% substitusjon av titan med aluminium i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

#### Diffraktogram fra XRD

Røntgendiffraktogrammet for pr 3 er gitt i figur 7.4. Ved XRD karakterisering ble diffraksjonsmønstre for rutil-type  $\text{TiO}_2$  og  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  funnet, og det er antatt at sekundærfasen utgjorde en stor del av volumet.

#### Energidispersiv punktanalyse av overflate

Fasekontrastbildene av pr3, figur 7.5 viser store mengder sekundærfase. Sammensetningsanalyse av de forskjellige fasene gjort med EDS, er listet i tabell 7.4. Her inneholdt sekundærfasen en større prosentandel aluminium enn for de mindre dopede prøvene, men inneholdet var størst



Figur 7.4: Røngtendiffraktogram av pr3, som indikerer TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og TiO<sub>2</sub>.

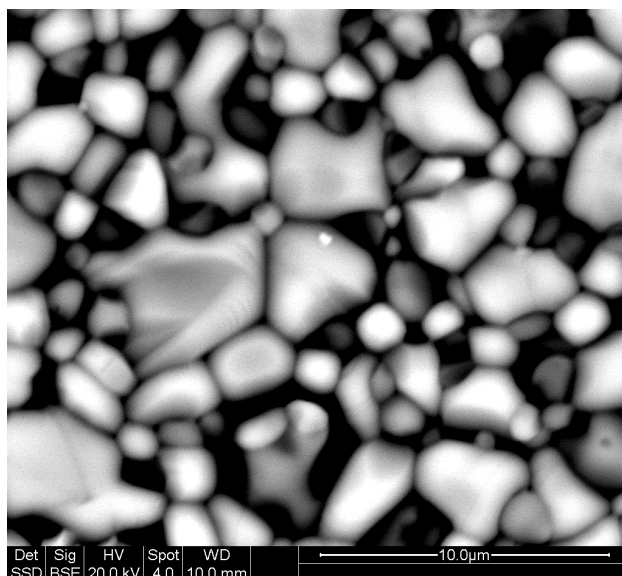
av niob. Hovedfasen hadde en en høyere grad av overstøkiometri for niob og en større prosentandel aluminium enn hovedfasen i pr2 og pr2\_2.

Tabell 7.4: EDS-analyse av pr3, med EDAX, SEM

Hovedfase pr3			Sekundærfase pr3		
Element	vekt%	atom%	Element	vekt%	atom%
O K	23,25	59,95	O K	22,53	51,43
AlK	1,41	2,16	AlK	12,43	16,83
NbL	64,7	28,73	NbL	48,31	18,99
TiK	10,64	9,16	TiK	16,72	12,75

### Punktanalyse av tverrsnitt med mikrosonde

Ved tverrsnittanalyse med mikrosonde, var det også tydelig i fasekontrast-bildet at det var store mengder sekundærfase inkorporert i en matriks av hovedfasen, figur 7.6. Hovedfasen viste Ti<sub>0,7</sub>Al<sub>0,15</sub>Nb<sub>2,15</sub>O<sub>7</sub>, og så mye som 15 mol% av titan var substituert med aluminium. Også denne hovedfasen hadde overstøkiometri av niob, og basert på målt atomprosent,



Figur 7.5: SEM-bilder tatt med SSD-detektor, av pr3.

er ca. 15 mol% av titan også substituert av niob, tabell 7.5. Som i pr2 viste analysene litt høyere konsentrasjon av niob i overstøkiometri enn aluminium, men som tidligere var usikkerheten for stor til å avgjøre om det er overvekt av akseptor eller donordoping.

Sekundærfasen som ble detektert med SEM, viste seg å bestå av to faser. Ofte lå en aluminium og niobrik fase rundt en kjerne bestående av nesten utelukkende aluminiumoksid. Fasesammensetningene fra punktanalyse på sekundærfasene, er gitt i tabell 7.6 og 7.7 som er vist som henholdsvis mørkegrå og svarte områder i fasekontrastbildet i figur 7.6. Siden det ble detektert en rutilfase i strukturen med røngtendiffraksjon, var det naturlig å anta at sekundærfasen som inneholdt store mengder niob, aluminium men også en del titan, hadde en rutiltype struktur.

## 7.1 Materialkarakterisering

Tabell 7.5: Sammensetningsanalyse av hovedfasen (matriks fase) i pr3, med 40 s telletid.

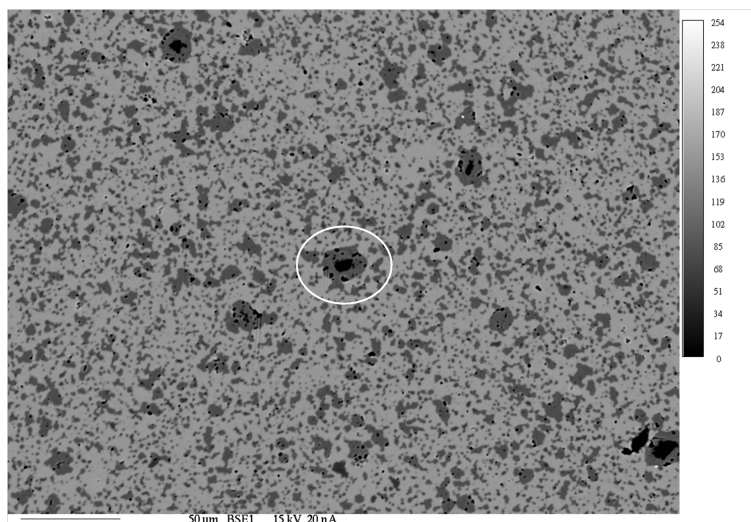
Element	vekt%	std.avvik ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	std.avvik ( $2\sigma$ )
Nb	57,48	0,20	21,509	0,14
Ti	9,71	0,02	7,050	0,01
Al	1,096	0,006	1,412	0,02
Si	0,0109	0,003	0,014	0,01
O	32,22		70,016	
Sum	100,52		100	

Tabell 7.6: Sammensetningsanalyse av sekundærfase (mørkgrå i fasekontrastbildet) i pr3, med 40 s telletid.

Element	vekt%	std.avvik ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	usikkerhet ( $2\sigma$ )
Nb	39,18	0,15	12,557	0,10
Ti	13,95	0,03	8,672	0,04
Al	10,85	0,02	11,981	0,05
Si	0,0245	0,004	0,026	0,01
O	35,87		66,763	
Sum	99,90		100	

Tabell 7.7: Sammensetningsanalyse av sekundærfase (svart i fasekontrastbildet) i pr3, med 40 s telletid.

Element	vekt%	std.avvik ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	std.avvik ( $2\sigma$ )
Nb	0,047	0,01	0,0105	0,005
Ti	0,067	0,004	0,0291	0,003
Al	51,806	0,09	39,937	0,13
Si	0,0151	0,004	0,0112	0,003
O	46,163		60,0123	
Sum	98,098		100	



Figur 7.6: Fasekontastbilde av pr3 tatt med mikrosonden, hvor de to sekundærfasene er markert. Fasen som her er svart er  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 7.1.3 Karakterisering av udopet prøve, pr4

Udopede prøver av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ble også syntetisert, og er navngitt pr4.

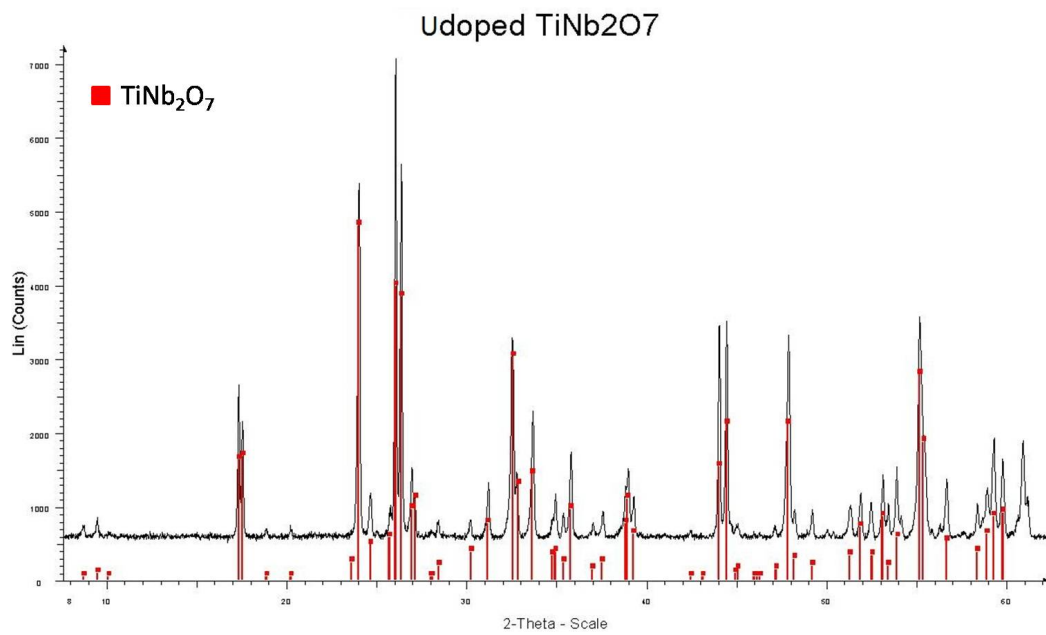
#### Diffraktogram fra XRD

Pr4 var en nominelt udopet prøve, og XRD viste ingen tegn til andre faser enn  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Diffraktogrammet er vist i figur 7.7.

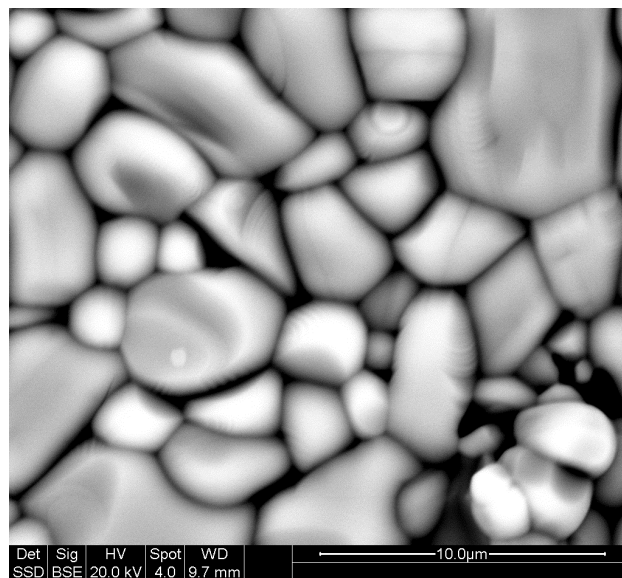
#### Energidispersiv punktanalyse av overflate

Med SEM ble det, i likhet med de andre prøvene, likevel observert en sekundærfase, som vist i figur 7.9 Det fantes kun små spor av den, og sekundærfasen viste liten fasekontrast til hovedfasen, men var synlig grunnet en annerledes mikrostruktur. Sammensetningsanalyse med EDS-detektor på punkt i korn av hovedfasen og sekundærfasen, er gitt i tabell 7.8. EDS-punktanalyse viste at denne fasen inneholdt noen at% silisium. Dette er mest sannsynlig forurensninger fra agatmorteren som ble brukt ved kulemalning av pulveret under syntese. Silisium ble ikke detektert med EDS i hovedfasen av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , men i likhet med de dopede prøvene var det en større prosentandel av niob enn forventet.





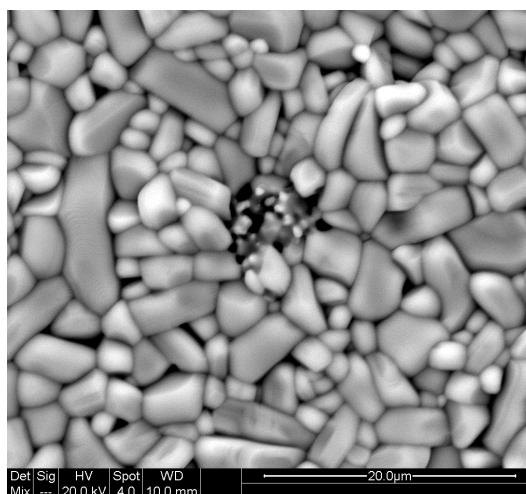
Figur 7.7: Røngtendiffraktogram av pr4, som samsvarer med TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Figur 7.8: SEM-bilder tatt med SSD-detektor, av pr4.

Tabell 7.8: EDS-analyse av pr4, med EDAX,SEM

Hovedfase pr4			Sekundærfase pr4		
Element	vekt%	atom%	Element	vekt%	atom%
O K	25,43	62,64	O K	34,71	67,48
NbL	60,17	25,52	SiK	8,97	9,94
TiK	14,4	11,84	NbL	44,5	14,9
			TiK	11,82	7,68

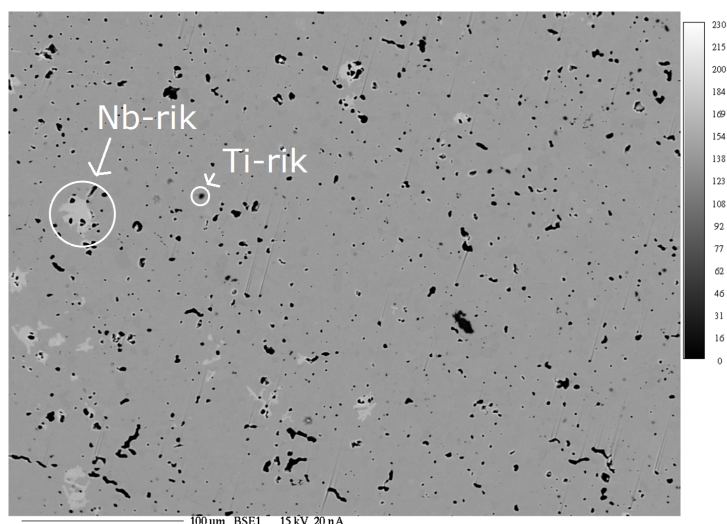


Figur 7.9: Bilde tatt med SEM av pr4, udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , hvor sekundærfasen kan ses som krystallkorn med annerledes tekstur. Bildet er et miksbilde hvor bilder fra begge detektorene er kombinert. Det var minimal fargeforskjell i fasekontrastbildet tatt med SSD-detektor.

### Punktanalyse av tverrsnitt med mikrosonde

Oversiktsbildet i figur 7.10 er et fasekontrastbilde av tverrsnittet og viser 3 forskjellige faser. Hovedfasen viste enn viss overstøkiometri av niob, og titan virket å være substituert med ca.  $1,7 \pm 0,14$  mol% niob. Hovedfasen har liknende fargegraderinger som i aluminiumsdopet prøve pr2 (ikke synlig i figur 7.10) , og i de mørkere områdene ga målingene trender hvor det virket som forholdet mellom titan og niob var mer støkiometrisk, likendes virket de lysere til å ha større overskudd av niob. Disse punktanalysene er ikke presentert siden det var stor usikkerhet rundt målingene.

## 7.1 Materialkarakterisering



Figur 7.10: Fasekontrast bilde av pr4 tatt i mikrosonden.

Tabell 7.9: Sammensetningsanalyse av hovedfasen i pr4, med 40 s telletid.

Element	vekt%	usikkerhet ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	usikkerhet ( $2\sigma$ )
Nb	54,8931	0,19	20,1729	0,14
Ti	13,7464	0,03	9,7983	0,04
Si	0	0	0	0
O	32,817		70,0288	
Sum	101,4566		100	

Tabell 7.10: Sammensetningsanalyse av sekundærfase (lys i fasekontrast bildet) i pr4, med 40 s telletid.

Element	vekt%	usikkerhet ( $1\sigma$ )	Norm. atom%	usikkerhet ( $2\sigma$ )
Nb	60,35	0,36	23,359	0,30
Ti	8,10	0,022	6,08	0,03
Al	0,0002	0,003	0,0002	0,01
Si	0,0007	0,003	0,0009	0,01
O	31,39		70,56	
Sum	99,84		100	

Sammensetningsanalysen av pr4 med mikrosonde avslørte en ny sekundærfase som ikke var synlig i overflatebildene tatt med SEM-en. Den

## Kapittel 7. Eksperimentelle resultater

lyse sekundærfasen som er synlig i figur 7.10, viste en sammensetning som tilsvarer,  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ , som er neste fase i fasediagrammet mellom  $\text{TiO}_2$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , men fasen hadde et underskudd av niob. Med to faser rikere på niob enn blandingsforholdet ved syntese, var det å forvente at prøven også burde inneholde en titanrik fase. Ved nærmere ettersyn på oversiktsbildet ble det oppdaget antydninger til små, nærmest svarte prikker, som lett kan forveksles med porer, men som kunne skilles ved manglende kanteffekter som ofte vil ses ved porer. Disse områdene var for små i areal til at det kunne gjøres en nøyaktig punktanalyse, men EDS målinger i mikrosonden ved mørke punkter, viste tegn til høyere titaninnhold enn i hovedfasen, liknende de titanrike sekundærfasene funnet i aluminiumsdopet prøve (pr2).

### Oppsummering av faseanalyser

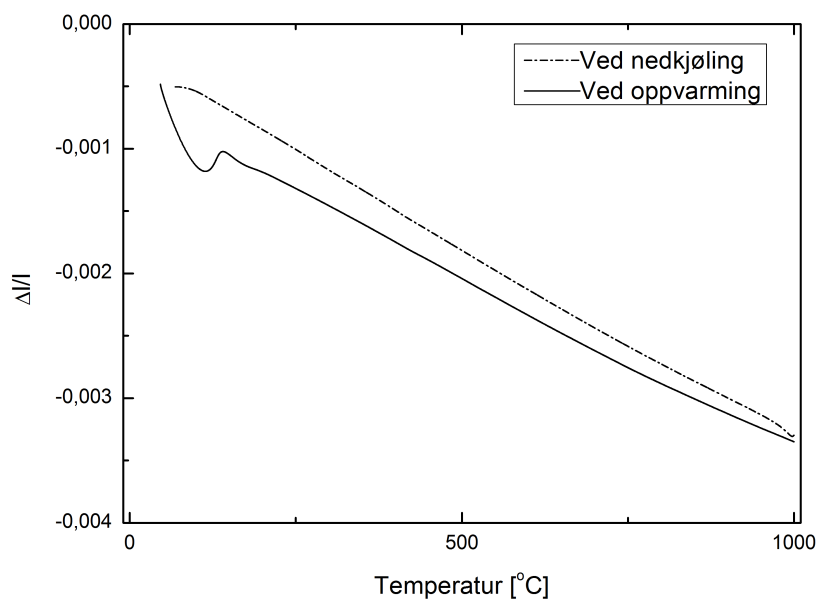
Tabell 7.11 viser en oppsummering av sammensetningsanalyser for de forskjellige prøvene:

Tabell 7.11: Oversikt over resultater fra faseanalysene av pr2, pr3 og pr4.

Prøve	Hovedfase	Ti substitusjon	Sekundærfase(r)
pr2	$\text{Ti}_{0,94}\text{Al}_{0,03}\text{Nb}_{2,03}\text{O}_7$	ca. 3mol% Al og 3% Nb	$\text{TiO}_2$ fase med niob og aluminium
pr3	$\text{Ti}_{0,7}\text{Al}_{0,15}\text{Nb}_{2,15}\text{O}_7$	ca. 15mol% Al og 15% Nb	En fase med rutiltype struktur med Al, Nb og Ti og en $\text{Al}_2\text{O}_3$ -fase
pr4	$\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{2,02}\text{O}_7$	ca 1,7mol% Nb	$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ og $\text{TiO}_2$ -fasen (rutil)

## 7.2 Dilatometri

Dilatometri målinger ble gjort på udopet og akseptordopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . I figur 7.11 er den relative lengdeendringen plottet som funksjon av temperatur for den udopede prøven av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (pr4). Disse målingene ble gjort både i fuktet og tørr syntetisk luft, og atmosfæreendring ga ingen effekt. Resultatene var repeterbare og like for både den dopede prøven av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (pr2), og udopet prøve (pr4). Ved oppvarming minket først prøvelengden mot  $150^\circ\text{C}$ , før et en stigning indikerte ekspansjon i et kort temperaturintervall. Deretter ble lengden kortere med økende temperaturer, og stigningstallet er negativt og konstant. Ved nedkjøling øker lengden lineært ved minkende temperatur. Analyse av den 1. og 2. deriverte fra målekurven viste ingen endringer, med unntak av uregelmessighetene ved lav temperatur hvor målingene gjør et hopp. Dette indikerer at det ikke var noen faseovergang for strukturen i dette temperaturintervallet. Materialet viste negativ termisk ekspansjon som vil bli diskutert i diskusjonskapittelet.



Figur 7.11: Relativ lengdeendring som funksjon av temperatur for udopet prøve av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (pr4).

## 7.3 Ledningsevнемålinger

Ledningsevнемålinger utført med konstant frekvens på 10kHz er utført på de fire prøvene pr2, pr2\_2, pr3 og pr4. Ledningsevнемålinger for pr3 er ikke antatt å gi korrekt totalledningsevne grunnet stort volum av sekundærfaser. Måleresultatene er likevel presentert for å kunne bidra til forståelse av ledningsevnetrender for akseptordopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Ledningsevnen som funksjon av temperatur i forskjellige atmosfærer og som funksjon av oksygenpartialtrykk, er utført for alle prøvene. I tillegg er ledningsevnen for pr2 målt som funksjon av vanndamppartialtrykk. Disse resultatene vil først bli presentert. Deretter vil en estimering av transporttall for protonledningsevnen i pr2 og pr4 bli lagt frem, og resultatene fra gjennomførte impedanssveipanalyser bli gjennomgått. Sist vil en sammensetningsanalyse av den delvis reduserte prøven pr2\_2 presenteres.

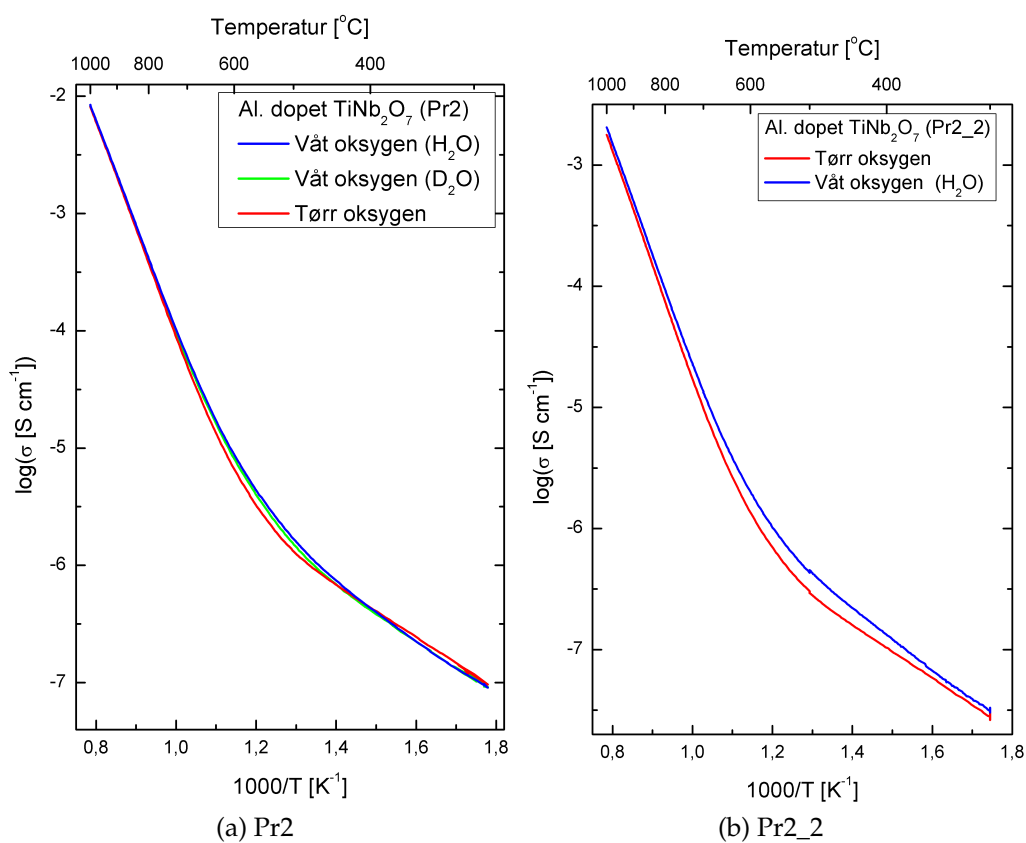
### 7.3.1 Ledningsevne som funksjon av temperatur

Ledningsevnen ble målt som funksjon av temperatur i tørr oksygenatmosfære og i oksygenatmosfære fuktet med  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{D}_2\text{O}$  for alle prøvene, med unntak av pr2\_2 hvor det ikke er foretatt målinger i  $\text{D}_2\text{O}$  fuktet oksygen. Målingene er gjort i synkende temperatur med en temperaturendring på  $6\text{ }^\circ\text{C/t}$ . For prøvene pr3 og pr4, ble det foretatt ledningsevнемålinger også foretatt målinger som funksjon av temperatur i argon, og disse målingene ble gjort ved minkende temperatur med en kjølerate på  $12\text{ }^\circ\text{C/t}$ .

Ledningsevnen er plottet logaritmisk som funksjon av invers temperatur for pr2 i figur 7.12a og for pr2\_2 i figur 7.12b. Det er en stor differanse i den målte ledningsevnen for pr2 og pr2\_2. Disse to prøvene var begge syntetisert sammen og dopet aluminium. Målingene på pr2\_2 skiller seg også noe fra pr2, siden målingene er gjort i tre temperaturintervaller, hvor det ble ventet på at ledningsevnen stabiliserte seg mellom intervallene.

Ledningsevнемålingene som funksjon av temperatur for pr3 og pr4 er gitt i figur 7.13a og 7.13b. Dessverre mangler data for en full temperaturavhengighet i  $\text{D}_2\text{O}$ -fuktet oksygen, men det kan virke som det er en mindre isotopeffekt i pr3 sammenliknet med den udopede prøven pr4. Differanse mellom ledningsevnen i tørr og fuktig atmosfære for pr3 ved lave temperaturer, er større enn differansen for den udopede prøven pr4 og for de mildt dopede prøvene pr2 og pr2\_2.

Pr3 viste tregere likevekter enn de andre prøvene, og ledningsevnen



Figur 7.12: Ledningsevnen som funksjon av invers temperatur ved 10kHz målinger i tørr oksygen og fuktet oksygen med H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O 7.12a pr2 og 7.12b pr2\_2

vil av den grunn ikke kunne antas å representere en likevektsituasjon. Ledningsevнемålingene som er plottet i figur 7.13 er imidlertid gjort etter målinger som funksjon av temperatur i argon. Det ble da detektert en endring i ledningsevnen ved de laveste temperaturene, slik at målinger gjort etter argonrampen viser høyere ledningsevne ved lave temperaturer. Dette er vist i figur 7.14, hvor også ledningsevne i argon som funksjon av temperatur er plottet.

Ledningsevnen som funksjon av temperatur viser liknende trender for alle de karakteriserte prøvene. Det er ingen tegn til forskjeller i ledningsevne ved tørr og fuktig atmosfære ved de høyeste temperaturene, og ledningsevnen synker raskt med konstant stigningstall ved nedkjøling. Dette tyder på en høy aktiveringsenergi for dannelse av ladningsbærere, eller en høy mobilitetsentalpi. Aktiveringsenergien for alle prøvene i høytemperaturområdet er gitt i tabell 7.12. Samtidig som ledningsevnen begynner å flate ut ved minkende temperatur, starter en effekt av vanndamp å gjøre seg gjeldene for ledningsevnen i fuktet atmosfære. Både vanndampavhengigheten og isotopeffekten på ledningsevnen øker og protoner kan antas å bidra til ledningsevnen i større grad. Når temperaturen minker til 400°C forsvinner vanndampeffekten, med unntak av pr3, og ved videre nedkjøling synker igjen ledningsevnen med en konstant rate. Alle prøvene viser forskjellig totalledningsevne, inklusive pr2 og pr2\_2 som er antatt å ha lik sammensetning. Den akseptordopede prøven pr2 viser høyest ledningsevne, og ved 1000°C er ledningsevnen ca  $8,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , og den udopede prøven pr4 viser en ledningsevne på  $2,8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . For pr3 er ledningsevnen  $1,7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ .

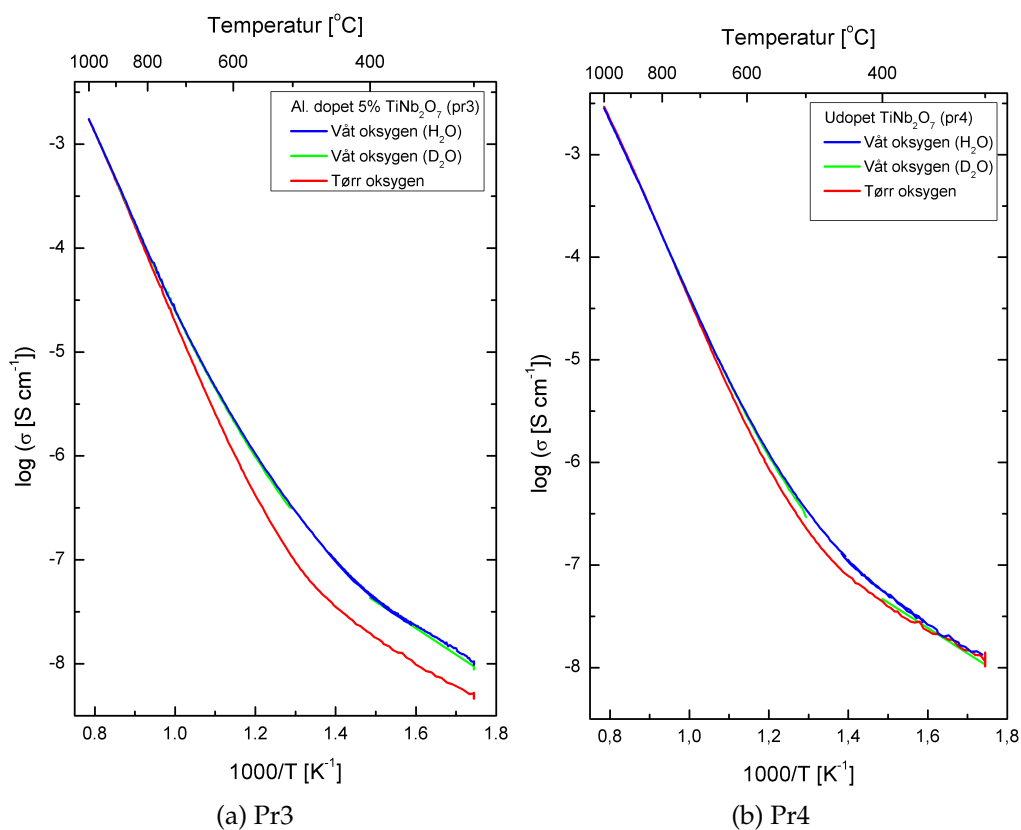
Tabell 7.12: Aktiveringsenergi for ledningsevne ved de høyeste temperaturene

	$E_a$ [kJ/mol]
<b>pr2</b>	$184,9 \pm 0,1$
<b>pr2_2</b>	$188,6 \pm 0,1$
<b>pr3</b>	$165,6 \pm 1,2$
<b>pr4</b>	$165,6 \pm 0,4$

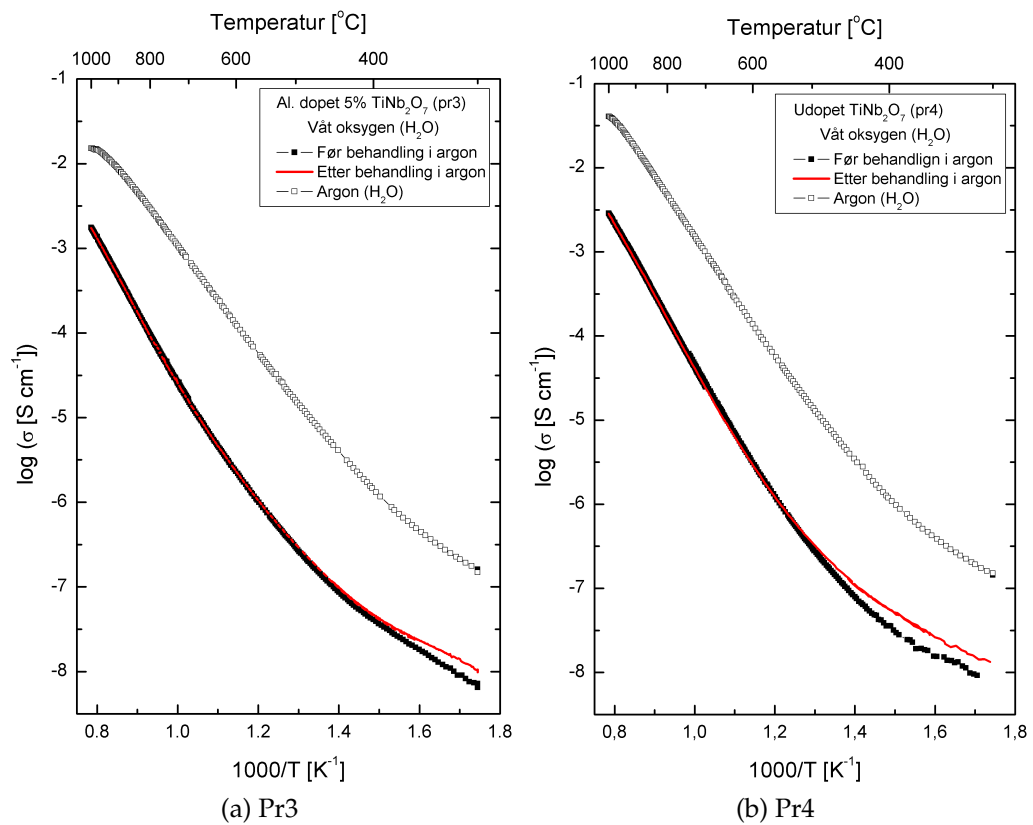
### Ledningsevne som funksjon av $p\text{O}_2$

Ledningsevnen for pr2 plottet som funksjon av  $p\text{O}_2$ , i figur 7.15a, hadde et logaritmisk stigningstall på  $-1/4$  ved alle temperaturene. Ved  $p\text{O}_2$





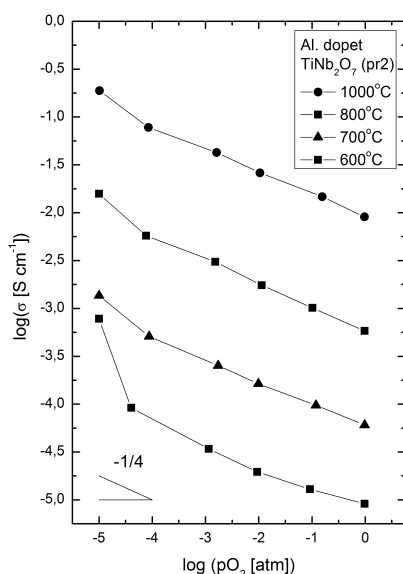
Figur 7.13: Ledningsevnen som funksjon av invers temperatur ved 10kHz målinger i tørr oksygen og fuktet oksygen med  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{D}_2\text{O}$  for 7.13a pr3 og 7.13b pr4.



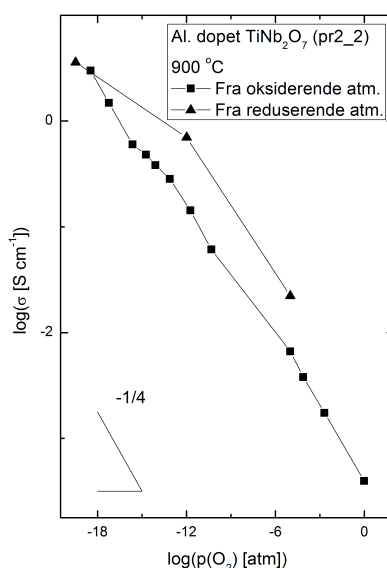
Figur 7.14: Ledningsevnen som funksjon av invers temperatur ved 10kHz målinger i argon og fuktet oksygen før og etter behandling i argon, for 7.14a pr3 og 7.14b pr4..

### 7.3 Ledningsevнемålinger

= -5 derimot var det ved alle temperaturer unntatt 600°C, målt et stigningstall på  $-1/2$ . Ved 600°C var det logaritmiske stigningstallet ved  $pO_2 = -5$  lik  $4/3$ . Dette kunne indikere at fasen alt hadde startet en overgang mot den reduserte fasen  $TiNb_2O_6$ , siden den reduserte fasen har en betydelig høyere ledningsevne enn den oksiderte. Resultatet kunne også komme av usikkerhet i målingene og det er mulig at det reelle oksygentrykket egentlig var lavere ved dette målepunktet. Resultatene fra  $p(O_2)$ -målinger på pr2\_2, figur 7.15b, viser at den siste forklaringen er mer sannsynlig, siden stigningstallet fortsatte å være  $-1/4$  mot mer reduserende atmosfære. Målingene på pr2\_2 ved reduserende atmosfærer viste ingen klare tegn til en spesifikk overgang til en redusert fase, men målinger på prøven etter hydrogenbehandling viste en høyere ledningsevne. Dette kunne tyde på at det likevel hadde skjedd en begynnende redusering av fasen med en prosess som i var tregere i motsatt retning.



(a) Pr2



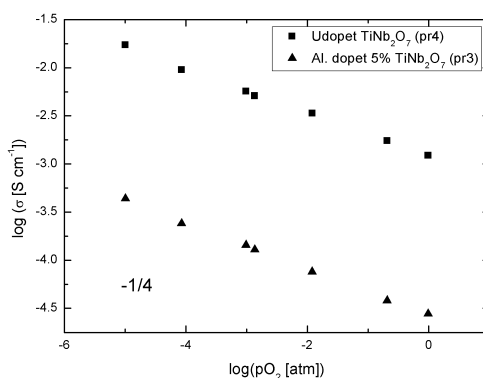
(b) Pr2\_2

Figur 7.15: Logaritmen av ledningsevnen som funksjon av  $pO_2$ , ved 10kHz målinger for pr2 og pr2\_2

Det ble også foretatt ledningsevнемålinger som funksjon av  $pO_2$  ved

## Kapittel 7. Eksperimentelle resultater

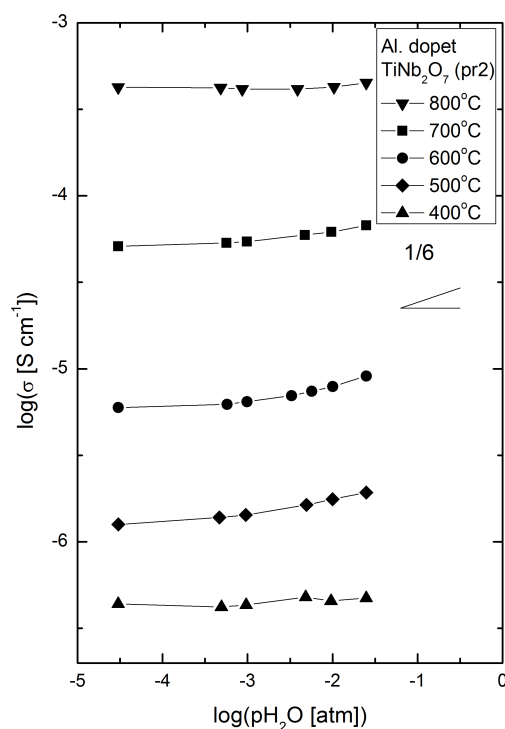
900°C, for pr3 og pr4. Ledningsevnen for de to er plottet i figur 7.16. Både pr3 og pr4 viste begge det samme logaritmiske stigningstallet,  $-1/4$ , som funksjon av  $pO_2$ . Dette er helt likt som for de aluminiumsdopede prøvene pr2 og pr2\_2. Før disse målingene på pr3, ble det observert hopp i ledningsevnen for pr3 på en hel dekadere ved ca 800°C, slik at ledningsevnen ble lavere ved høyere temperatur. Dette virket først repeterbart, men viste seg å være bestemt av kjøle- og varmerate mellom temperaturer, og ved å varme prøven sakte opp ble hopp i ledningsevnen unngått. Disse komplikasjonene førte likevel til at ledningsevnen for pr3 ved  $pO_2$ -målinger ligger nesten en dekadere lavere enn ledningsevnen som er vist ved temperatur.



Figur 7.16: Logaritmen av ledningsevnen plottet som funksjon av  $pO_2$ , ved 10kHz målinger på pr3 og pr4.

### Ledningsevne som funksjon av $pH_2O$

Ledningsevnen som funksjon  $pH_2O$  for pr2 er gitt i figur 7.17. Vanndamp-effekten var liten, og ved lave vanndamptrykk var det minimale endringer ledningsevnen. Dette skyldes mest sannsynlig at elektroner dominerer ledningsevnen og at elektronkonsentrasjonen endres minimalt. Ved høy  $pH_2O$ , er det en liten økning i ledningsevne, og effekten er størst ved 500°C.



Figur 7.17: Logaritmen ledningsevnen som funksjon av pH<sub>2</sub>O, ved 10kHz målinger for pr2.

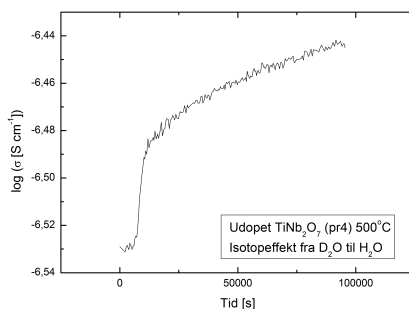
## 7.4 Protonledningsevne og isotopeffekt

For den udopede prøven (pr4) og den dopede prøven (pr2) indikerer forskjeller i ledningsevne ved atmosfærer fuktet med H<sub>2</sub>O og D<sub>2</sub>O, en protonledningsevne i begge prøvene. Denne forskjellen er mest markant mellom 400 og 600 °C. Transporttallmålinger ble ikke foretatt og det er kun gjort en isotherm måling ved isotopbytte for den udopede prøven ved 500°C (figur 7.18). Ved å bruke ledningsevнемålingene som funksjon av temperatur, kan en likevel grovt estimere transporttall ved den klassiske modellen (se avsnitt 2.2). Protonledningsevnen beregnet fra transporttall gitt av den klassiske modellen er plottet sammen med totalledningsevnen i fuktig oksygen i figur 7.19a for pr2 og i figur 7.19b for pr4. Verdiene

## Kapittel 7. Eksperimentelle resultater

er gitt i tabell 7.13. Målingene indikerer høyest transporttall for protoner ved 500°C, i den dopede prøven (pr2). Utifra den klassiske modellen vil dette tilsvare et  $t_{H^+} = 0,36$ . For den udopede prøven pr4 ble det funnet høyest transporttall ved 400°C på  $t_{H^+} = 0,64$ . Ved den isoterme ledningsevнемålingen ved bytte av atmosfære fra fuktet oksygen med D<sub>2</sub>O til H<sub>2</sub>O ved 500°C, ble det funnet et transporttall på  $t_{H^+} = 0,61$ .

Målinger foretatt ved temperaturendringer til tross for en sakte temperaturrendring, vil ikke nødvendigvis kunne reflektere en likevektsituasjon på lik linje med målinger foretatt isotermt, og tallene kan kun gi en indikasjon på protonledningsevnen som funksjon av temperatur.

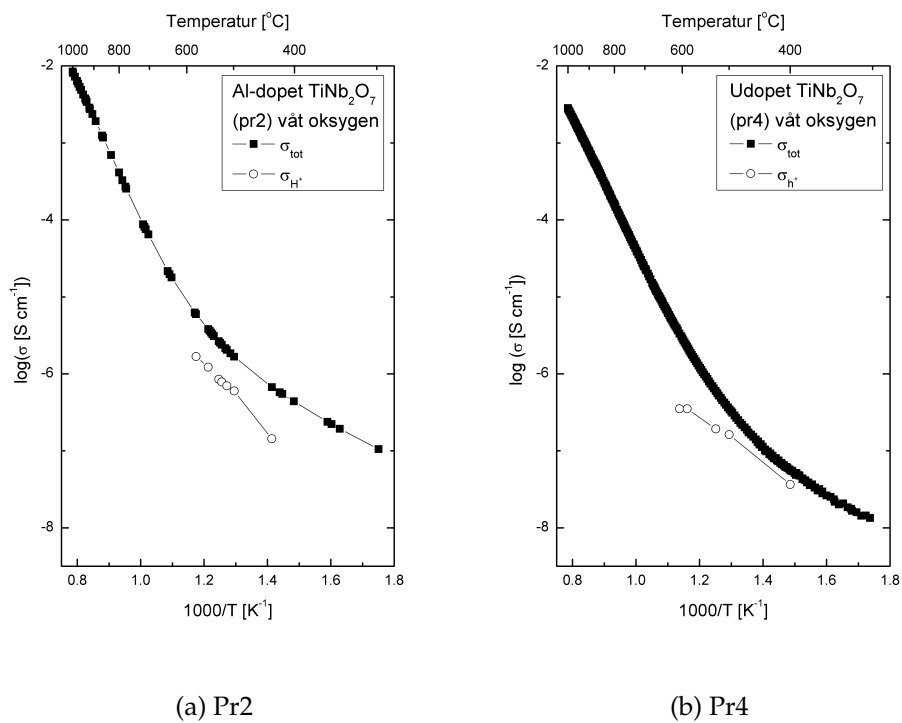


Figur 7.18: Endring i ledningsevne for udoped prøve (pr4) i fuktig oksygen ved bytte av D<sub>2</sub>O til H<sub>2</sub>O, ved 500°C.

Tabell 7.13: Transportall estimert utifra den klassiske modellen, med ledningsevнемålinger gjort som funksjon av temperatur

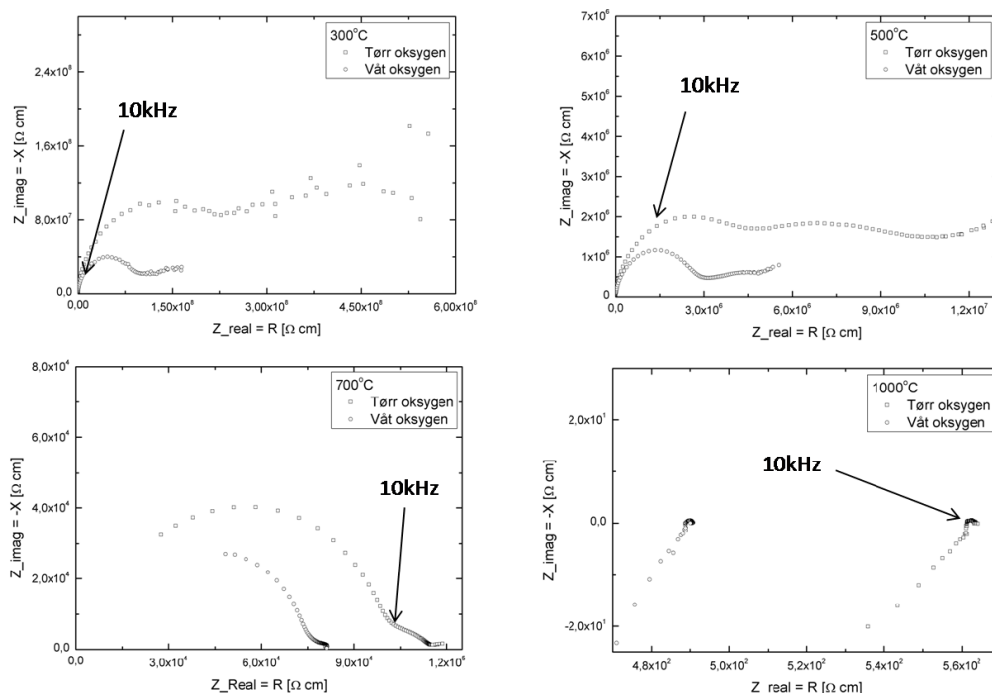
pr2			pr4		
Temp °C	$t_{H^+}$	$\log(\sigma_{H^+})$	Temp °C	$t_{H^+}$	$\log(\sigma_{H^+})$
578	0,28	-5,76			
550	0,32	-5,92	600	0,11	-6,46
529	0,32	-6,07	526	0,32	-6,72
500	0,36	-6,22	500	0,47	-6,79
430	0,21	-6,84	400	0,64	-7,44

## 7.4 Protonledningsevne og isotopeffekt



Figur 7.19: Totalledningsevne og protonledningsevne estimert fra den klassiske modellen som funksjon av temperatur.

## 7.5 Dekonvoluttering av impedanssveip



Figur 7.20: Impedanssveip av pr2\_2 ved forskjellige temperaturer.

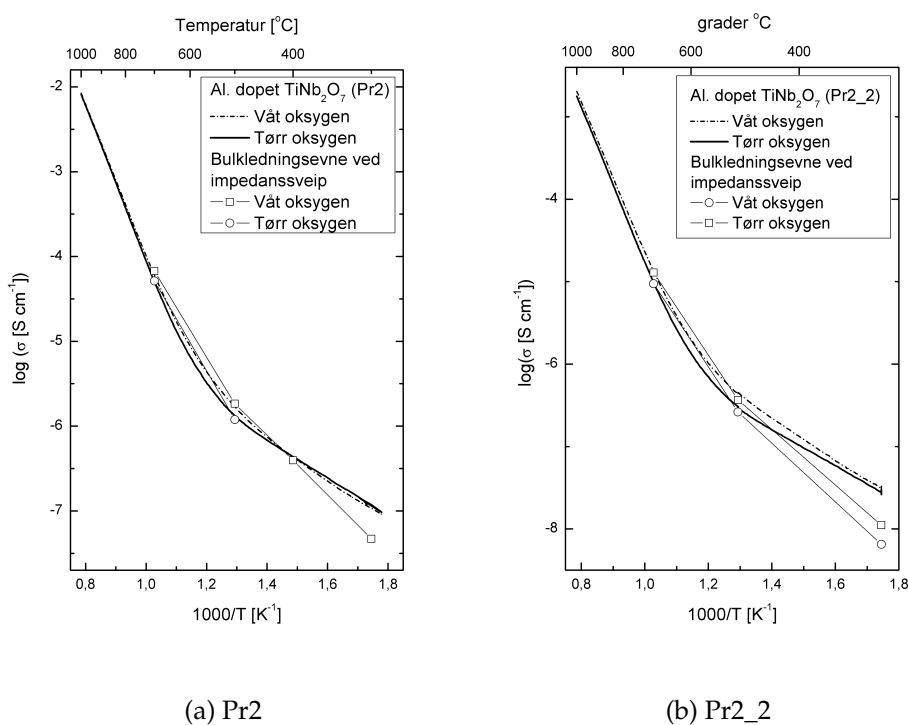
Impedanssveip kan brukes ved dekonvoluttering til å finne spesifikk korngrense- og bulkmotstand og kan være et av hovedverktøyene for ledningsevнемålinger. I denne oppgaven ble impedanssveipene først kun brukt for å kontrollere at 10kHz målinger ville gjenspeile motstand fra krystallkornenes bulk. I figur 7.20 er impedanssveipene for pr2\_2 gitt. Impedanssveip for alle prøvene liknet i stor grad. 10 kHz punktet befant seg i halvsirkelen som representerer bulk ved temperaturer opp mot 500°C, og ved høyere temperaturer lå 10kHz punktet i halvsirkelen som representerer korngrensemotstanden. Selvom korngrensemotstanden  $R_{kg}$  da vil være inkludert, er den ansett som ubetydelig siden  $R_{kg}$  er minimal i forhold til bulkmotstanden  $R_{bulk}$  og øker saktere enn  $R_{bulk}$  med økende temperatur.

I temperaturintervallet 300-400°C, ble det ved dekonvoluttering derimot oppdaget at ledningsevnen fra impedanssveip ikke stemte overens med ledningsevнемålingene. Grunnen til dette er forklart i avsnitt 2.3.5. I



## 7.5 Dekonvoluttering av impedanssveip

dette tilfellet ble det ved 10kHz målt en høyere ledningsevne enn det impedanssveipene skulle tilsi, og dekonvoluttering av sveip indikerte høyere vanndampavhengighet. Dekonvolutterte verdier er plottet sammen med 10kHz målingene i figur 7.21 og for pr2\_2 vist i tabell 7.14. Impedanssveip ved lave temperaturer for pr3 ble ikke dekonvoluttert. Prøven var en fler-faseprøve og vil derfor ikke nødvendigvis gjenspeile riktig ledningsevne, men viser likevel liknende trender ved høy temperatur.

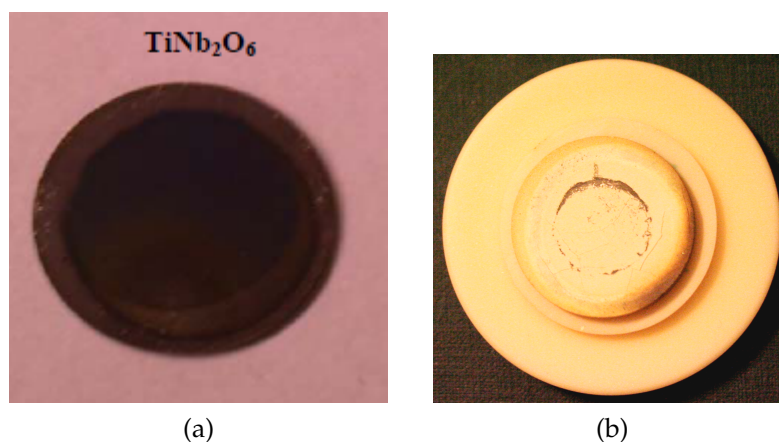


Figur 7.21: Ledningsevnen som funksjon av temperatur ved 10kHz målinger og resultater etter dekonvoluttering av sveip 7.12a pr2 og 7.12b pr2\_2

Tabell 7.14: Verdier for dekonvoluttering av impedanssveip gjort på pr2\_2

Pr2_2 i tørr O <sub>2</sub> atmosfære			
Temp °C	log(1/R <sub>bulk</sub> )	C <sub>bulk</sub>	C <sub>kg</sub>
300	-8,18752	5,02E-12	
500	-6,58092	6,57E-12	1,88E-10
700	-5,02531	4,19E-12	5,52E-09

## 7.6 Karakterisering av redusert prøve med XRD og SEM

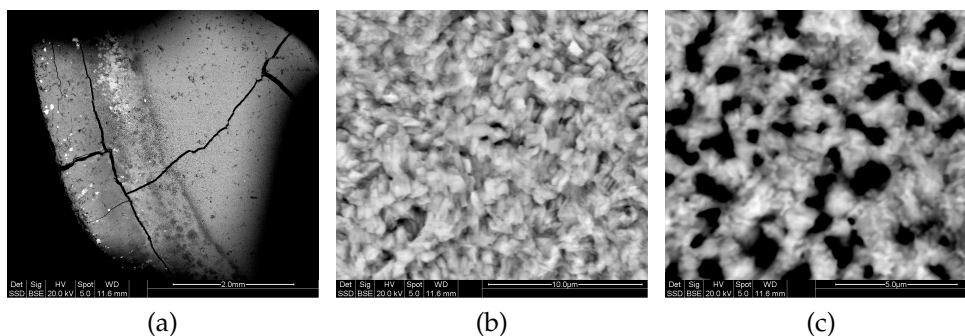


Figur 7.22: 7.22a Bilde av en tablett med den reduserte fasen TiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> hentet fra [1], og 7.22b bilde av pr2\_2 etter å ha vært utsatt for 1 atm hydrogen ved 900°C.

Den ene prøven av aluminiumsdopet TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pr2\_2, ble utsatt for økende reduserende atmosfære opp til 1 atm. hydrogen i 900°C. Prøven viste ingen klare tegn til faseovergang ved ledningsevнемålingene og utseendet liknet ikke på TiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (figur 7.22). Overflaten hadde sprekkdannelser som kunne assosieres med faseendringer, og hadde hovedsaklig fått en mørkere gul-hvit farge med brune områder i kantene. Overflaten ble karakterisert med XRD og SEM, og det ble funnet to forskjellige faser som ikke liknet utgangssammensetningen av TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Røntgendiffraktogrammet er gitt i figur 7.24, og med XRD ble en TiO<sub>2</sub>-fase og en Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>-fase detektert sammen med TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Med SEM ble det observert at kornenes mikrostruktur var svært annerledes enn

## 7.6 Karakterisering av redusert prøve med XRD og SEM

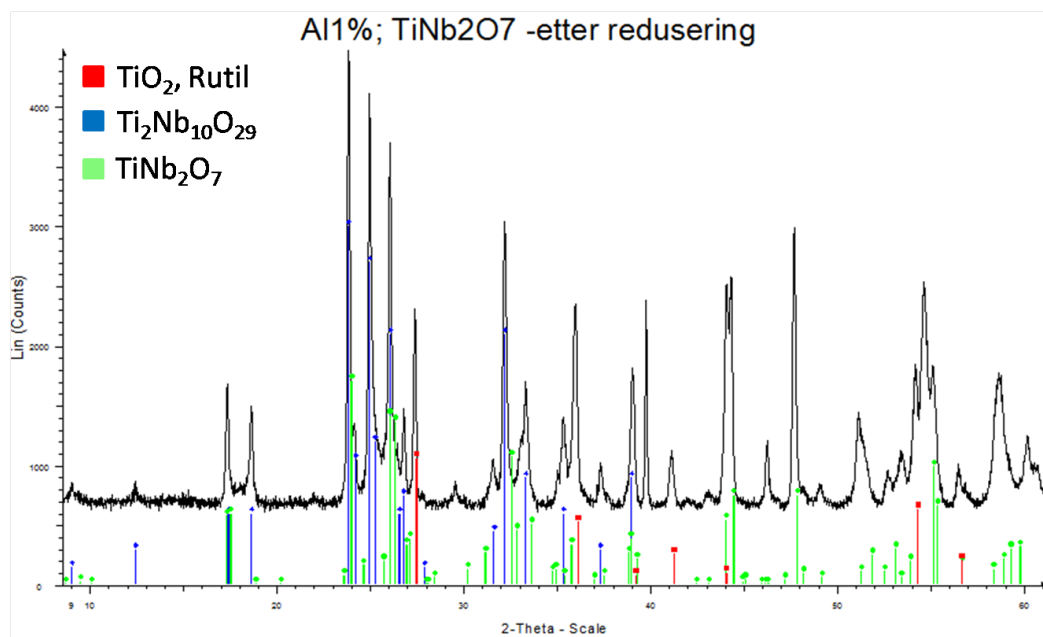
det som ble funnet i de ureduserte prøvene, og overflateanalyse av to områder med forskjellig kontrast, indikerte en titanrik fase og en niobrik fase i henholdsvis det mørke og lyse området. I figur 7.23, er fasekontrastbildene tatt fra de to områdene og et oversiktsbilde av prøven, og sammensetningene er listet i tabell 7.15.



Figur 7.23: Fasekontrastbilder tatt med SEM av henholdsvis, 7.23a prøven, 7.23b lys overflate og 7.23c mørk overflate på pr2\_2 etter å ha vært utsatt for reduserende atmosfære.

Tabell 7.15: Sammensetningsanalyse av områder på overflaten av den reduserte prøven pr2\_2.

Lys overflate			Mørk overflate		
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
AlK	0,63	1,78	AlK	1,43	3,56
NbL	76,82	62,59	NbL	61,91	44,88
TiK	22,54	35,63	TiK	36,66	51,55



Figur 7.24: Røngtendiffraktogram av aluminiumsdopet prøve (pr2\_2) etter behandling i hydrogen ved 900°C. De tre indikerte strukturtypene er  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  og  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

# Kapittel 8

## Diskusjon

I dette kapittelet vil først dilatometriresultatene bli drøftet, før DFT-modellering av defekter i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  vil bli diskutert. Diskusjonen vil deretter dreie seg om hvilke defekter som er mulig å danne i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , og hvordan ledningsevnen kan tolkes, samt protoners innvirkning på denne.

### 8.1 Negativ termisk ekspansjon

Negativ termisk ekspansjon i strukturer er ofte forbundet med stive enheter som kan rotere uten å endre avstanden mellom ioner innad i enheten og dermed gi en mer tettpakket struktur. Dette beskrives i RUM-modellen, avsnitt 3.4. I strukturer hvor både oktaedre og tetraedre er linket sammen, kommer denne muligheten til å vri på polyedrene ofte fra at et oksygenion i enkelte polyedre er terminalt og derfor gir en ekstra vridningsfrihet. Den reduserte fasen av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$ , har en rapportert positiv termisk ekspansjon [18], og det er ofte referert til et arbeid hvor det er målt en positiv termisk ekspansjon for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [59]. (Denne refererte artikkelen har det ikke vært mulig å få tak i.) I denne oppgaven ble det målt negativ termisk ekspansjon, både for aluminiumsdopet og nominelt udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (se figur 7.11 på side 103). Den perfekte  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -strukturen gir ikke umiddelbart inntrykk av at oktaedre i strukturen kan roteres gjennom hele strukturen, siden oktaedrene er satt sammen av både kantdelende og hjørnedelende polyedre. Hvis negativ ekspansjon skulle kunne forklares med RUM, må enten enhetene som roteres eller forskyves i strukturen være større enheter enn oktaedrene, eller så må det være stor strukturell uorden til stede, som kan gi polyedrene vridningsmuligheter eller forflytningsmuligheter.

Sannsynligvis er forklaringen på den observerte negative termiske ekspansjonen den samme som er antatt ved målinger på  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Røngtendiffraksjon på enhetscellene i disse materialene indikerer en anisotrop ekspansjon i celleparametrene, slik at nedkjøling av materialet kan føre til mikrosprekkdannelse i enkelte planretninger i strukturen. Disse sprekke vil trekke seg sammen etterhvert som materialet varmes opp igjen og føre til en målt negativ termisk ekspansjon [40].

Den målte ledningsevnen i de to akseptordopede prøvene pr2 og pr2\_2, ble begge avbrutt av komplikasjoner med måleoppsettet, og ved nedmontering virket elektrodene løse på overflaten. Komplikasjoner ved dårlig heft av elektrodene, eller at elektrodene løsner etter tid, er sannsynligvis årsaken til at oppsettet ikke lenger fungerte. Ledningsevнемålinger på de to prøvene som kommer fra samme syntese, har en faktorforskjell på 0,75 i logaritmisk skala, men trendene de utviser er like (se figur 7.12 på side 105). Siden prøvene viste negativ termisk ekspansjon, faller det naturlig å tenke på spenninger mellom elementer med negativ og positiv ekspansjon som en mulig årsak til at elektrodene løsner eller at ledninger mister kontaktpunktet. Hvis deler av elektrodearealet løsner ved initielle oppvarminger vil prøven få et mindre effektivt målevolum og en spesifikk ledningsevne som er for lav. Ved å anta at målingene på pr2 viste korrekt ledningsevne, kan det vises ved beregninger at pr2\_2 hadde samme ledningsevne ved et elektrodeareal som tilsvarer en sirkel med diameter 0,5 cm. Et slikt elektrodeareal er ikke usannsynlig ved en delvis løs elektrode. Målingene på den tungtdopede prøven pr3, viste uventede hopp i ledningsevnen ved rask nedkjøling og oppvarming av prøven. Dette kan antas å komme fra en løs ledning som ved raske temperaturendringer opplever spenninger som et resultat av ekspansjon og kontraksjon av prøven, og derfor mister kontakten.

Hvis dette er tilfellet, vil det være store usikkerheter i størrelsen på ledningsevnen til de forskjellige prøvene, men trendene for temperaturavhengighet og partialt gasstrykkavhengighet vil fremdeles fremstå som de samme.

## 8.2 DFT-modellering av defekter

DFT-modelleringen har vist at kationuorden vil være tilstede, og at relaxering av strukturen bygger både på okygenkoordinasjon rundt kationer og frastøtninger mellom kationer. Videre er det funnet at

hydrogen har en lav dannelsesenergi i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , som tilsier at protoner i stor grad vil være tilstede ved fuktig atmosfære (se figur 6.11 på side 85).

### 8.2.1 Strukturell relaxering i uordnede strukturer

Dannelsesenergien for  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{\cdot}$  ligger lavt i begge de presenterte energidiagrammene (se figur 6.11 på side 85). Dette kan være en effekt av at grunn-tilstanden som ble funnet hadde en ansamling av Ti-ioner rundt den ene rutil-liknende kanalen i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -strukturen (figur 6.3). Dette viste en relaxerende effekt i form av lavere totalenergi for konfigurasjonen, og kan føre til at  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{\cdot}$ -defekter i andre deler av strukturen virker lavere i energi. Hvis dette gir relaxerende effekter som ikke er tilstede i andre konfigurasjoner av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , kan dette føre til en lavere dannelsesenergi for  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{\cdot}$ , enn det som er tilfellet for de andre konfigurasjonene som også vil være til stede. I såfall vil ikke konsentrasjonen være like høy som dannelsesenergien tilsier. Dette understreker at utgangsstrukturen som benyttes ved defektmodellering i ordnede strukturer spiller en rolle i energiberegningene. I dette tilfellet burde derfor defektberegninger gjøres med flere konfigurasjoner for den perfekte strukturen som utgangspunkt, siden mange av konfigurasjonene vil være tilstede ved høye temperaturer.

### 8.2.2 Kjemisk potensial i beregninger av dannelsesenergi-er

Totalenergien for gasser endres i mye større grad enn for faste stoffer ved økende temperatur, og det kjemiske potensialet vil minke for  $\text{O}_2(\text{g})$ . Ved å estimere det kjemiske potensialet til oksygen ved  $1000^\circ\text{C}$  kan en få en indikasjon på hvordan dannelsesenergiene for defekter vil endre seg ved høye temperaturer. For positivt ladete defekter ble det funnet at dannelsesenergien minker og defektene blir mer gunstig, mens de negative øker i dannelsesenergi<sup>1</sup>. Dette betyr at dannelsesenergien for  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{\cdot}$  vil øke og for  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\cdot}$  vil den minke ved økende temperatur.

Det er også viktig å merke seg at energiendringene ved kationdefekter er svært avhengig av det kjemiske potensialet i deres binære oksider. Som nevnt tidligere, er det benyttet totalenergi for systemene beregnet med DFT, med de samme beregningsparametre som for  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Disse

<sup>1</sup>potensialet er regnet fra eksperimentelle entalpi og entropibidrag for  $\text{O}_2$ -molekylet fra NIST-databasen.

energiene kan være svært usikre, og endring i disse vil gi markante utslag. I tillegg er det mulig at at defekter som involverer utveksling av niob med omgivelsene burde vært kalkulert i forhold til likevekt med  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  og  $\text{TiO}_2$  i stedet for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , siden dette er de to fasene  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er i likevekt med i fasediagrammet. Dette ville mest sannsynlig ført til lavere dannelsesenergi for defekter som involverer utskilling av specier til en mer niobrik fase, siden det kjemiske potensialet må være lavere i en struktur som har negativ dannelsesenergi fra de to binære oksidene.

### 8.2.3 Kationuorden

Ved DFT-modellering ble det funnet liten energidifferanse mellom de forskjellige konfigurasjonene hvor kationene var ulikt fordelt, som bekrefter at materialet viser stor kationuorden. Skal kationene kunne bytte plass, må det finnes mekanismer for disse forflytningene, og barrieren for forflytning må ikke være for høy. Sannsynligvis vil kationene og oksygenatomene være strekt assosiert med hverandre og det virker lite trolig at det vil finnes et kation på en interstitiell posisjon uten å ha et polyeder rundt seg. Det finnes likevel mange interstitielle posisjoner i strukturen hvor oksygen allerede danner nesten fullstendige oktedre, og fullstendige tetraedre som kationer kan befinne seg i, som kan gi en lavere barriere.

Med grunntilstanden som referansesystem, vil en kunne si at når to typer kation bytter plass i strukturen blir det dannet to defekter ved  $\text{Ti}_{\text{Nb}}'$  og  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$ , men disse vil kompensere hverandre og mest sannsynlig ikke gi opphav til overføring av ladning. Det finnes ingen Ti- eller Nb-spesifikke posisjoner slik at posisjonsbytte mellom to kationer vil for denne uordnede strukturen kun danne en annen konfigurasjon. Ladede defekter dannes derimot når en av kationene er i overstøkiometri. Hvis kationurden noteres som ladede defekter ville det bety at strukturen til en hver tid ville ha høye konsentrasjoner av akseptorer og donorer.

Ved å sammenlikne dannelsesenergier for kationoverstøkiometri dannet under syntese (figur 6.12), viser det seg at et system som både inneholder enhetsceller hvor Ti substituerer Nb og omvendt, er entalpimesig gunstig. Antallet Ti-ioner og gunstige posisjoner for Ti går ikke opp, og den negative dannelsesenergien for et system med både Ti- og Nb-overstøkiometri i forskjellige enhetsceller kan kanskje komme av dette. I konfigurasjonen med lavest energi, gir det å samle Ti-ionene rundt de rutil-liknende kanalene en relakserende effekt. Dette kan tenkes å gi en situasjon hvor annenhver enhetscelle har Ti-ioner i alle posisjoner rundt



begge disse kanalene. De resterende enhetscellene vil dermed ha to færre Ti-ioner og følgelig overstøkiometri av Nb. Hvis overstøkiometri av Ti i en enhetscelle gir en lavere grunntilstandsenergi kan denne energigevinsten kanskje overskygge et eventuelt energitap fra en enhetscelle hvor Nb-ioner da vil være plassert i mindre gunstige posisjoner, som kationposisjonen M2, hvor titanokkupasjon i utgangspunktet ville gitt en lavere energi (se figur 6.1). Det kan indikere at det viktigste er at summen av valens for oksygen er lik summen av kationvalens i et større område. På denne måten er det nærliggende å tenke seg at det ikke bare vil være kationuorden innen en enhetscelle, men også i større områder, hvor noen områder vil inneha overstøkiometri av Nb som fungerer som donorer og andre med Ti som akseptorer i kompenserende mengder.

## 8.3 Defekter i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Så langt er det ikke blitt funnet noen studier av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -krystallstrukturen ved høye temperaturer. Det som derimot er kjent, er de studiene som er presentert tidligere i litteraturkapittelet. Disse beskriver  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  som en blokkstruktur, også kalt krystallografiske skjærfaser (CS phases) [26], med sterke bindinger innad i oktaedrene sammenliknet med gitterenergien [32]. Den perfekte strukturen til  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  angir den mest symmetriske plasseringen av oktaedre som gir riktig forhold mellom kationer og oksygen, som dermed vil representere den konfigurasjonen med lavest mulig energi. Ved høyere temperatur vil det dannes defekter i strukturen. De defekter som har lavest dannelsesentalpi og gir bidrag til entropi, vil dominere defektstrukturen. Det er ingen tvil om at kationuorden vil gi et bidrag til konfigurasjonell entropi utifra betraktningene rundt energiforskjellene for forskjellige konfigurasjoner basert på ulik fordeling av Ti og Nb i strukturen. Andre defekter vil også bidra, siden elektrisk karakterisering viser avhengigheter i ledningsevnen ved varierende partialtrykk av oksygen og vanndamp. Defektbetraktningene som nå vil bli gjort baserer seg på observerte og modellerte resultater og litteratur som er presentert tidligere i oppgaven. DFT-modellering er kun gjort for dannelse av defekter i den perfekte strukturen, men kan også gi et bilde av defektstrukturen for akseptordopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

### 8.3.1 Akseptordoping av $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

For de akseptordopede prøvene (pr2 og pr2\_2) ble det tilsatt Al tilsvarende 1 mol% av alle kationer, og det var antatt at prøven ville bli akseptordopet og derav få en lavere konsentrasjon av oksygeninterstitielle og økt konsentrasjon oksygenvakanser. Dette ville deretter kunne føre til økt hydratosering av strukturen og minke elektronkonsentrasjonen. Lednings-  
evnemålinger viste derimot liknende effekter som i den nominelt udopede  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -prøven, som ble elektrisk karakterisert av Wen [1] (figur 3.1 på side 36). Dette indikerer donordoping av materialet. EDS-analyse med SEM og kvantitative analyser med mikrosonden, viste at det skilles ut en Ti-rik sekundærfase, i tillegg til  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -fasen dopet med aluminium (tabell 7.1). Hovedfasen var  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  med ca. 6% substitusjon av Ti med 3% Al og 3% med Nb. Enkelte punktanalyser viste større andel av Nb i overstøkiometri enn Al i fasen. Forskjellen lå på ca. 0,2 mol%, men dette var i samme størrelse som standardavviket i målingene. Dette indikerte likevel at det sannsynligvis var en større mengde Nb i overstøkiometri enn Al-akseptorer. For de akseptordopede prøvene som ble nominelt dopet med 5 mol% Al av Ti, endte akseptordoping konsentrasjonen så høyt som 15 mol% og det samme gjorde mengden Nb i overstøkiometri. Det er fra dette klart at akseptordoping ikke vil kompenseres av oksygenvakanser men av dannelsen av Nb-donorer i form av overstøkiometri ved substitusjon av Ti.

Dette synes å være en effekt av lave dannelsesenergier for kationdefekter, og henger mest sannsynlig sammen med kationuorden i denne strukturen. Utifra DFT-resultatene viste det seg gunstig å danne enhetsceller med overstøkiometri av Nb og Ti i like mengder, og det kan antas at å danne  $\text{Al}_{\text{Ti}}'$  og  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$  vil ha en lavere dannelsesenergi enn  $\text{Al}_{\text{Ti}}'$  og  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Al og Nb vil i snitt ha lik valens som Ti. Strukturen har ingen definerte plasser for Ti og Nb, og det kan virke som at summen av kationvalens kun behøver å være riktig i snitt i forhold til oksygenvalensen. Da vil ikke oksygenstrukturen endres med unntak av at det sannsynligvis vil være litt forskyvninger i oktaedrene. Er det derimot fremdeles tilstede en overstøkiometri av Nb-donorer i forhold til Al-akseptorer, må dette kompenseres av en annen negativt ladet defekt.

### 8.3.2 Nioboverskudd i dopet og udopet

Overstøkiometri av Nb på ca 2 mol% , ble målt ved sammensetningsanalyser på den udopede prøven av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (se tabell 7.9). I det tidligere studiet av nominelt udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ble også et overskudd av Nb på ca 2 mol% detektert [1]. I de akseptordopede prøvene ble det også funnet antydninger til overstøkiometri av Nb, selv om dette er noe usikkert. Mengdene var derimot mye lavere og for pr2 ble det målt ca 0,1-0,2 mol% Nb i effektiv donorkonsentrasjon ( $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] - [\text{Al}_{\text{Ti}}^{\prime}] = 0,1 - 0,2 \text{ mol\%}$ ).

Defektdiagrammene fra DFT-beregningene gir ingen gode svar på den observerte Nb-overstøkiometrien (figur 6.12). I følge disse burde kompensierende mengder av  $\text{Al}_{\text{Ti}}^{\prime}$  og  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$  dannes (ved syntese og i Nb-rike omgivelser) og materialet burde ha en høy konsentrasjon av elektronhull. Hvis man antar en viss løselighet av både Ti og Nb ved høye temperaturer burde  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{\prime}$  være minst like sannsynlig som  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ .

Ti-rike sekundærfaser ble funnet i både dopede og udopede prøver, noe som kunne tyde på at Nb i overstøkiometri danner en mer stabil fase i fasediagrammet. Dette burde ikke være tilfellet siden fasediagrammet viser at  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  smelter kongruent.  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er markert som en linjefase i fasediagrammet og et Nb-overskudd burde derfor eksistere som defekter (en form for løselighet) og ikke en mer stabil fase.

Under syntese kan defektdannelse ved kornvekst oppstå pga. mangel på reaktanter eller kinetikkhindringer. Metastabile sytemer kan dermed bli frosset inne ved nedkjøling.  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  og  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  har liknende blokkstrukturer og tilhører begge den homologe serien av skjærplanfaser, og dette vil sannsynligvis gi rask kinetikk ved reaksjoner mellom de to.  $\text{TiO}_2$  på den andre siden, har en relativt annerledes struktur og kan dermed forventes å ha en tregere kinetikk ved reaksjoner med både  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  og  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Syntesen av de karakteriserte prøvene bestod kun av noen timer i  $1250^\circ\text{C}$  , og dermed kan noe av  $\text{TiO}_2$  være ureagert, og bli igjen som sekundærfaser i en matriks av Nb-rik  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Ved kornvekst i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  virker det ikke usannsynlig at strukturen kan ta til seg for mye Nb med tanke på den store kationuordenen og det faktum at det i praksis ikke kan defineres spesifikke plasser for Ti og Nb i strukturen. Ved sammensetningsanalysene av den udopede prøven, pr4, ble det funnet sekundærfaser av  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  (tabell 7.10), som kan stemme med at denne fasen ble dannet når  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reagerer raskere enn  $\text{TiO}_2$  med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

Hvis Nb kan være tilstede i overstøkiometri som defekter kan en snakke om en viss løselighet for Nb i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  strukturen og  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ -

## Kapittel 8. Diskusjon

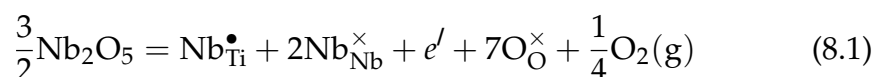
---

fasen kan også ha blitt skilt ut ved nedkjøling siden løseligheten da vil bli mindre. Ved overskudd av niob må det tas i betraktning at det er en mulighet for at fasen er metastabil, og at den ved høy temperatur etter tid vil omdannes til to segregerte faser.

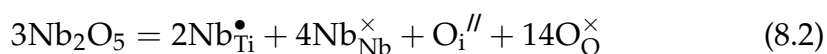
Det burde også kommenteres at dannelsesenergien for  $\text{Ti}_{\text{Nb}}'$  i defektdiagrammet for  $\text{TiO}_2$ -rike omgivelser (figur 6.11a), ligger så lavt i forhold til de andre defektene, at defekten kun kan kompenseres av  $\text{OH}^\bullet$ . Dette ville bety at selvom  $\text{TiO}_2$  var tilstede i omgivelsene i rikelige mengder, ville ikke en overstøkiometri av Ti kunne dannes med oksygenvakanser som kompenserende defekter.

Hvordan et Nb-overskudd inkorporeres i strukturen blir naturligvis neste spørsmål. Nb-interstitielle kan utelukkes basert på DFT-modelleringene (se figur 6.11). Mer komplekse defekter derimot, som involverer assosierte Nb og oksygeninterstitielle vil kanskje være en mulighet. Ved høye temperaturer kunne det tenkes at et ekstra oktaeder ble dannet av Nb og tilhørende ekstra oksygen som en assosiert defekt, som kan inkorporeres i den relativt åpne lagstrukturen i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Ved lave temperaturer er dette derimot lite sannsynlig. Nb-overstøkiometri burde derfor heller antas å være til stede i form av en  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$ -defekt. Videre ville det da være naturlig å anta at oksygeninterstitielle vil være den kompenserende defekten, selvom delokaliserte elektroner i ledningsbåndet også er en mulighet.

Donordoping ved Nb kompensert av elektroner kan skrives som:



og ved oksygeninterstitielle:



En annen betraktning som kanskje kan være viktig for å kunne finne årsaken til den dannede Nb-overstøkiometrien, er det faktum at mange liknende strukturer har vist løselighet av  $\text{Nb}^{4+}$ , som kan erstatte Ti isovalent. Nb er løselig i  $\text{TiO}_2$  [22], men Ti kan ikke løses i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , uten å danne et tofasesystem av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  og  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ .  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  har en strukturell analog i form av et nioboksid hvor Nb har blandet valens [?]. Defektdiagrammet fra DFT-resultatene viser også at  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$  kan eksistere som den nøytrale defekten  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\times$  ved å ta til seg et elektron (figur 6.11). Donornivået er likevel ikke veldig dypt. Hvis dette er tilfellet vil ikke

Nb-overstøkiometrien kompenseres av oksygeninterstitielle, og  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\times$  vil samtidig representere en lokalisert elektrondefekt.

Det har nå blitt diskutert mulige grunner til den observerte overstøkiometrien av Nb i form av punktdefekter. Ulik reaksjonskinetikk mellom de to kan virke som en god forklaring. Samtidig virker det logisk at Nb kan eksistere som  $\text{Nb}^{4+}$  ved  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\times$  ved overstøkiometri, men dette innebærer samtidig at oksygeninterstitielle ikke vil dannes. I defektdiagrammet ligger dannelsesenergien for  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\times$  og krysningspunktet mellom  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$  og  $\text{O}_i^{//}$  i samme energiområde (figur 6.11).

### 8.3.3 Skjærplandefekter og uendelig tilpasningsdyktige strukturer

$\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er et av skjærplanfasene i en homolog serie, hvor endringer i blokkene som strukturene er bygget opp av gir muligheter til variasjoner mellom forholdet metallatomer og oksygenatomer [26]. Muligheten for sammenvekst av forskjellige strukturtyper av titanniobat med forskjellig forhold mellom titan og niob vil gi uendelige variasjonsmuligheter i støkiometrien mellom oksygen og kationer. Ved å danne større strukturelle enheter satt sammen av plan med forskjellige titanniobat-strukturer, kan et hvert forhold dannes og titanniobat systemet er dermed en uendelig tilpasningsdyktig struktur ved inkludering av andre titanniobafaser [26]. Alternativt kan også skjærdefekter føre til nye kation-oksygenion forhold ved dannelse av flere eller færre hjørnedelende og kandtdelende polyedre. Hvis dette er tilfellet vil det ikke dannes oksygenpunktdefekter siden strukturen heller vil omarrangeres, slik at kationene fremdeles er kordinert av komplette oktraedre.

Hvis  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  kan fungere som en uendelig tilpasningsdyktig struktur, ville det være naturlig å tro at det ved syntese ville kunne dannes sammenvokste plan med strukturer rikere på niob, når en eventuell overvekt av  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reagerer med  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Disse vil i praksis være umulig å detektere uten en nøyere studie av kornstrukturen med eksempelvis elektrontransmisjonsmikroskopi, og selv dette vil være vanskelig med mindre det er høy konsentrasjon av de sammenvokste sekundærfasene.

### 8.3.4 Reduksjon

Den aluminiumsdopede prøven (pr2\_2) gjennomgikk aldri noen direkte faseovergang til den reduserte fasen  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , selv ved behandling i

hydrogen ved 900°C (se figur 7.15b). XRD av prøven i etterkant viste tydelig refleksjoner fra en  $\text{TiO}_2$ -fase sammen med  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ . Det samme indikerte EDS-analyse av overflaten. Dette tyder på at prøven fulgte en reduksjonsvei som likner resultatene i studiene utført av Forghany og Anderson [24]. Kanskje ville prøven blitt helt redusert i hydrogen etter lang tid, men akseptordoping av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  virket til å endre reaksjonslikevektene sammenliknet med resultatene fra tidligere karakterisering av udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Der viste den nominelt udopede prøven en klar faseovergang til  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  ved mindre reduserende atmosfære enn hydrogen [1].

Dette stiller spørsmålet om hvorvidt det er aluminiumsdoping i strukturen som endrer reaksjonsbetingelsene eller om det er mengden donordoping av Nb. Det finnes ingen enkle svar på dette, men det kan tenkes at  $\text{Al}_{\text{Ti}}'$  stabiliserer Nb i valenstilstanden  $\text{Nb}^{5+}$ , og at dette hindrer reduksjonsreaksjonen. Reduksjon til  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  innebærer at Nb må reduseres til  $\text{Nb}^{4+}$  og at gitteret mister et oksygen (se avsnitt 3.2.5). Ved stabilisering av  $\text{Nb}^{5+}$  må reduksjonen skje på en annen måte. I det følgende delkapittel vil en defektmodell bli presentert sammen med en annerledes reduksjonsreaksjon.

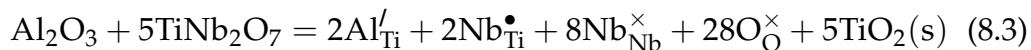
### 8.4 Defektreaksjoner i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Ledningsevнемålinger på alle prøver har her gitt en  $p\text{O}_2$ -avhengighet på  $-1/4$  for både dopet og udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (se figur 7.15b og 7.16), men ved tidligere utførte målinger på nominelt udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [1], flatet den elektroniske ledningsevnen ut ved  $\log(p\text{O}_2) = -4$  (se figur 3.1b på side 36). Basert på betraktningene til nå er det valgt å sette opp en defektmodell liknende den presentert i avsnitt 2.1.6, men som baserer seg på en annen reduksjonslikning. Likningen kan forklare den logaritmiske  $p\text{O}_2$ -avhengigheten på  $-1/4$ , som i akseptordopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  vedvarte til mye mer reduserende betingelser enn det som tidligere ble observert for udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . I tillegg vil defektmodellen som tidligere har blitt foreslått for  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$  [37], bli tatt opp basert på muligheten for at  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  kan utgjøre et tilpasningsdyktig system ved dannelsen av skjærdefekter, hvor ladete oksygendefekter ikke er nødvendig for en reduksjon.

### 8.4.1 Defektmodell for aluminiumsdopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Defektmodellen for aluminiumsdopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  som nå skal presenteres, bygger på en reduksjonsreaksjon som innebærer å endre forholdet mellom summen av metallvalens og oksygenvalens, som et resultat av å endre kationstøkiometrien. En sekundærfase bestående av  $\text{TiO}_2$  blir felt ut i tillegg til at hovedfasen får en økt niob overstøkiometri. Dette virker med det første som en komplisert og energikrevende likning, men den baserer seg på resultatene publisert av Forghany og Anderson [24], hvor det ble observert at reduksjon av alle titanniobatfasene hadde en reduseringsvei som innebar utfelling av  $\text{TiO}_2$ . Etterhvert som mengden Nb økte i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , ble den mer Nb-rike fasen  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  dannet. Denne fasen ble oppdaget i den akseptordopede prøven etter redusering hydrogen ved  $900^\circ\text{C}$ . Den fullstendig reduserte fasen skal være  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  i rutilstruktur. For fullstendig utledning av uttrykk se Vedlegg 2.

Basert på sammensetningsanalysene som er utført er det klart at akseptordoping i dette materialet ikke gir opphav til oksygenvakanser som var den ønskede effekten. Derimot blir akseptordopingens kompensert av nioboverstøkiometri i form av  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$ . Doping i de moderat akseptordopede prøvene, kan skrives som:



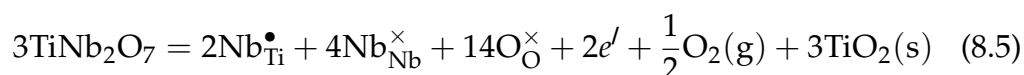
Utifra støkiometrien synes altså Ti å være substituert av både Al og Nb, som vil være henholdsvis akseptorer og donorer. Ledningsevne målingene tyder også på at ledningsevnen er hovedsaklig elektronisk, men med en liten vandampeffekt og isotopeffekt vil det også være protoner til stede. Hvis også interstitielle oksygendefekter antas å dannes som kompensasjon større mengde  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet]$  enn  $[\text{Al}_{\text{Ti}}']$ , vil systemet gi en full elektronøytralitet gitt ved:

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet] + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^\bullet] + p = [\text{Al}_{\text{Ti}}'] + 2[\text{O}_i^{\bullet\bullet}] + n \quad (8.4)$$

Sammensetningsanalysene viste en donor- og akseptorkonsentrasjon på ca 3mol%, som gjør det naturlig å anse de som majoritetsdefekter rundt  $p\text{H}_2\text{O} = 1\text{atm}$ . trykk av oksygen, og elektronøytraliteten kan begrenses til  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet] = [\text{Al}_{\text{Ti}}']$ . Oksygeninterstitielle er ikke lenger en majoritetsdefekt (som var tilfellet i modellen for udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , lagt frem i avsnitt 2.1.6), og konsentrasjonen vil være gitt av  $2[\text{O}_i^{\bullet\bullet}] = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet] - [\text{Al}_{\text{Ti}}']$ . Hvis elektronkonsentrasjonen hadde vært uttrykt gjennom likevekt for oksygeninterstitielle som trekker ut til oksygen-gass (likning 2.3 på side 12), ville det først

resultert i en partialtrykk avhengighet  $n \propto p\text{H}_2\text{O}^{-1/4}$ , men konsentrasjonen ville deretter flatet ut ved lavere partialtrykk av oksygen. Dette er det samme tilfellet som for udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . I den aluminiumsdopede prøven (pr2), fortsatte derimot konsentrasjonen å øke med  $p\text{O}_2$ -avhengighet på  $-1/4$ , til mye lavere partialtrykk av oksygen. Derfor blir det nå foreslått en alternativ reduksjonslikning.

Aluminiumsdoping er kompensert av nioboverstøkiometri istedet for oksygenvakanser i akseptordopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Dette kan indikere strukturens ønske om å heller danne ladede kationdefekter enn oksygenvakanser, som også stemmer overens med defektdiagrammene. Ved reduksjon av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er det derimot vist at  $\text{TiO}_2$  ofte skilles ut slik at overstøkiometri av Nb dannes som et steg på veien mot endelig reduksjon [24]. Denne reaksjonen kan beskrives med defektkjemi som:

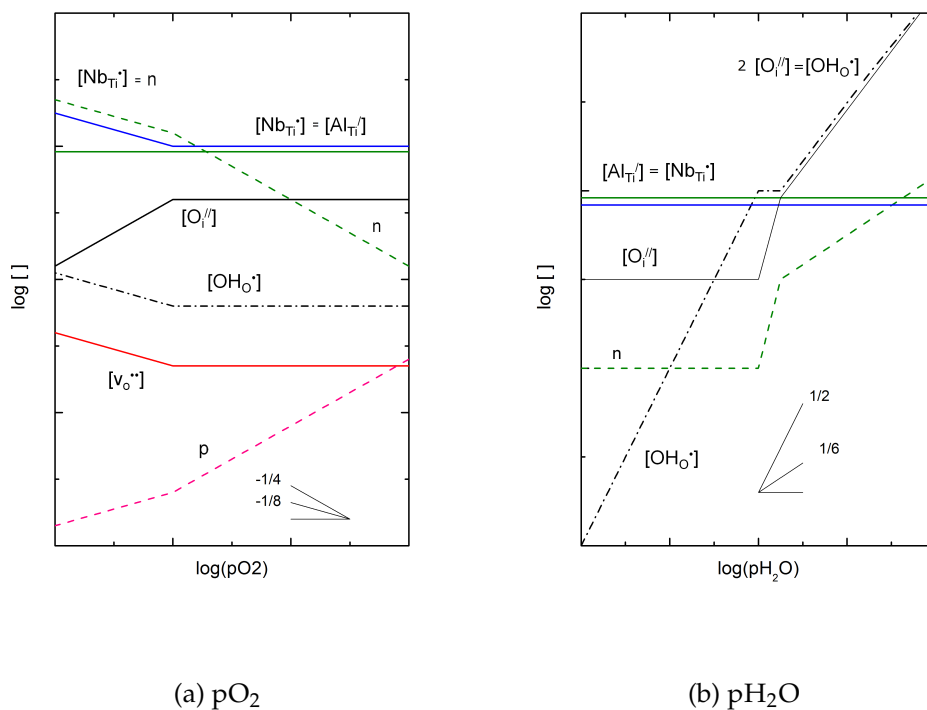


og ved å sette  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}]$  tilnærmet konstant, fås  $n \propto -1/4$ . Dette er en grei antagelse siden konsentrasjonsendringen av donorer vil være minimal i forhold til den høye utgangskonsentrasjonen. Dette kunne forklart ledningsevne målingene som funksjon av oksygentrykk. Når elektronkonsentrasjonen nærmer seg donorkonsentrasjonen, vil defektene entre et nytt domene i Brouwerdiagrammet hvor  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] = n$  og stigningstallet for de to blir  $\propto -1/8$ , (figur 8.1a.)

For hydratisering er det antatt at samme hydratiseringslikning som i modellen for udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , likning 2.7 på side 12, fortsatt gjelder. Siden elektronkonsentrasjonen i denne er bestemt av likevekten med donorer fra reaksjonen i likning 8.5, vil konsentrasjonen av hydroksiddefekter øke med stigningstall  $1/2$  for økende vanndamptrykk. Når konsentrasjonen er i samme størrelsesorden som mengden donorer, vil protonkonsentrasjonen flate ut og elektroner vil øke med et stigningstall på  $1/2$  etter hvert som vanndamptrykket øker, se figur 8.1b. Og oksygeninterstitielle øker med et stigningstall 1. Når konsentrasjonen av oksygeninterstitielle og protoner er lik vil de kompensere hverandre som majoritetsdefekter og konsentrasjonen vil ha en logaritmisk vanndampavhengighet på  $1/3$  som føre til at elektronkonsentrasjonen vil øke med en  $1/6$ . Oksygenvakanser og elektronhull er ikke tegnet inn.

Denne modellen kan også gjelde hvis en antar at  $n = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] - [\text{Al}_{\text{Ti}}']$  i et akseptordopet system. For et udopet system vil derimot denne modellen





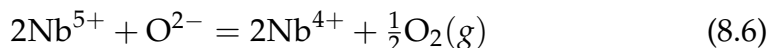
Figur 8.1: Brouwerdiagram av defektkonsentrasjoner ved endring i partialtrykk av  $\text{O}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ .

kun gi en  $pO_2$ -avhengighet på  $-1/4$  for elektronkonsentrasjonen, hvis  $Nb_{Ti}^\bullet$  er kompensert av oksygeninterstitielle, slik at elektroner blir en minoritetsdefekt.

Det er nå vist en alternativ modell for akseptordopet  $TiNb_2O_7$ , som ikke baserer seg på en reduksjon i form av å fjerne oksygeninterstitielle fra strukturen (slik som modellen presentert tidligere i avsnittet 2.1.6). Modellen er komplisert og har mange svakheter. Det er klart at den foreslåtte reduksjonslikevekten kun kan gjelde for høye temperaturer for at kationdiffusjon skal kunne være mulig. Kationdiffusjon er tradisjonelt sett på som lite sannsynlig i forhold til oksygendiffusjon. Hvis kationene kun trenger å diffundere korte avstander vil det likevel kunne være en mulighet. Den målte negative ekspansjonen ble foreslått forklart med mikrosprekker som dannes fra anisotrop ekspansjon i enhetscellene. Slike sprekker ville i såfall gi korte avstander for kationene å diffundere.

### 8.4.2 Reduksjon i uendelig tilpasningsdyktige strukturer

Muligheten for at  $TiNb_2O_7$  kan fungere som en uendelig tilpasningsdyktig struktur er diskutert, ved fleksibilitet i dannelsen av nye større strukturelle enheter ved høye temperaturer. I dette tilfellet ville reaksjonen som foreslått for  $Ta_2O_5$  [37], kunne beskrive en reduksjon som vil gi  $pO_2$  avhengighet på  $-1/4$ :



hvor konsentrasjonen av elektroner vil øke proporsjonalt med mengden  $Nb^{4+}$ , og  $Nb^{4+}$  vil representere en lokalisert elektronisk defekt. Utifra likevekten for denne reaksjonen vil elektronkonsentrasjonen ha en  $pO_2$ -avhengighet  $\propto -1/4$ . Denne modellen vil ikke være avhengig av en eventuell donorkonsentrasjon (slik den er gitt her).

Denne reaksjonen gjenspeiler en reaksjonsvei som må til for en direkte faseovergang til  $TiNb_2O_6$ , og det krever omorganisering av oksygenstrukturen til den mer tettpakkede strukturen i rutil, hvor flere oktaedre er kantdelende enn i  $TiNb_2O_7$ -strukturen. Det finnes derimot ingen titanniobatstruktur som kan kombineres med  $TiNb_2O_7$  for å gi et lavere oksygen-kationforhold, slik at reaksjonen vil indikere at områder av strukturen omdannes til rutil-liknende struktur. Et annet alternativ er muligheten for skjærdefekter

Dannelse av skjærplandefekter i form av plan med strukturer som involverer andre støkiometriske forhold vil sannsynligvis kun være mu-

lig ved høye temperaturer, mens det ved lave temperaturer vil være en for høy aktiveringbarriere for slike store strukturelle omorganiseringer og forflytninger og at dermed punktdefekter vil være lettere å danne. Om-dannelse av strukturen ved variasjon i oksyngengasstrykk, slik at oksygenkationforholdet vil kunne varieres uten å lage oksygenpunktdefekter, er egentlig ikke det en ville kalle en defektdannelse, men heller en ren redu-sering og oksidering.

Ved hydratisering i denne modellen ved konstant temperatur og ok-sygentrykk, vil elektroner være en majoritetsdefekt og konsentrasjonen tilnærmet konstant ved lave  $\text{pH}_2\text{O}$ . Hydroksidionekonsentrasjonen vil øke med en logaritmisk  $\text{pH}_2\text{O}$ -avhengighet på  $1/2$ , til den når elektron-konsentrasjonen. Deretter vil elektroner og hydroksidioner bli majoritets-defekter og kompensere hverandre, som fører til en logaritmisk  $\text{pH}_2\text{O}$ -avhengighet  $\propto 1/4$ , for både elektroner og hydroksidioner.

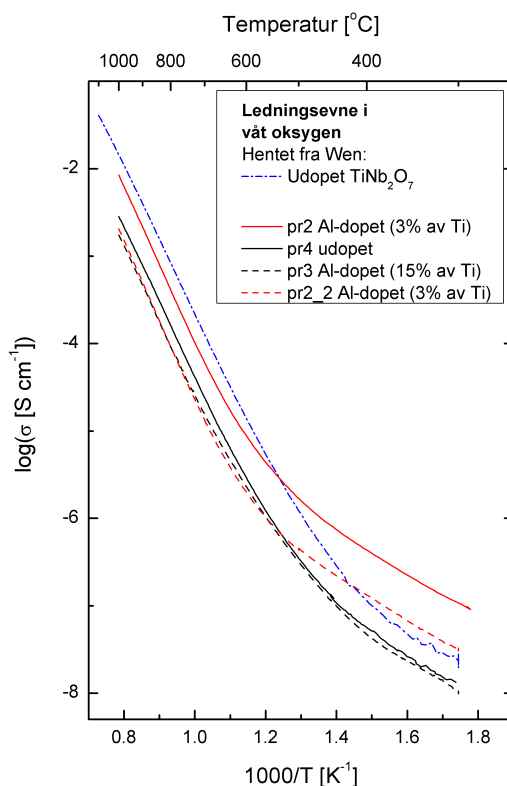
## 8.5 Ledningsevne i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

### 8.5.1 Ledningsevne som funksjon av temperatur

Ledningsevнемålingene på alle prøvene, dopet som udopet, viser liknen-de trender som innebærer to forskjellige aktiveringsenergier ved lave og høye energier (også ved dekonvoluttering av impedanssveip),  $\text{pO}_2$  avhen-gighet på  $-1/4$  ved høye temperaturer (sannsynligvis også for lave tempe-raturer se figur argonramp) og økende ledningsevne ved høye vandamp-trykk for lave temperaturer (i følge dekonvoluttering).

Stigningstallet for høye temperaturer ligger i området  $\Delta E_a = 165 - 185$  kJ/mol, for alle prøvene, og verdiforskjellene er omtrent lik den antatte eksperimentelle usikkerheten 15 kJ/mol. Dette stiller spørsmålet om hvorvidt likevekten som fører til økt elektronkonsentrasjon ved høye temperaturer vil være den samme i de forskjellige prøvene, slik at aktiveringenergien er summen av mobilitetsentalpien for elektroner og dannelsesentalpien for den gjeldende likevekten.

I figur 8.2 er totalledningsevnen for alle prøvene i fuktet oksygenatmo-sfære plottet sammen med den målte ledningsevnen for udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  utført av Wen [1]. Forskjellen i ledningevnen for dopede og udopede prø-ver synes å være temperaturen hvor ledningsevnen flater ved lavere tem-peraturer. I tørr atmosfære er det fremdeles kun målt elektronisk lednings-evne, og utflatningen kan komme av to effekter; elektronkonsentrasjonen



Figur 8.2: Totalledningsevnen for alle prøvene i fuktet oksygenatmosfære som funksjon av invers temperatur, inkludert tidligere ledningsevne målinger utført av Wen [1]

kan være frosset inne slik at kun mobilitetsentalpien for elektroner utgjør aktiveringsenergien, alternativt er det en annen likevekt med lavere aktiveringsenergi som er gjeldende i dette temperaturintervallet. Ledningsevnen i udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (pr4) starter å bøye av i overkant av  $500^{\circ}\text{C}$  og dopet (pr2) i underkant av  $700^{\circ}\text{C}$ , og det kan det virke som at effekten av total donorkonsentrasjon er bakgrunnen for de forskjellige utfallene. (Tungdopet (pr3) endrer stigningstall allerede rundt  $800^{\circ}\text{C}$ , som kan ses i et arrheniusplott, men disse målingene kan være noe ukorrekte og representerer ikke nødvendigvis kun dopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ). Denne utflatningen er vanskelig å forklare og virker i tillegg som en viktig faktor for å forstå hydratiseringsreaksjonen, som gjør seg gjeldene i ledningsevnen ved disse

temperaturer.

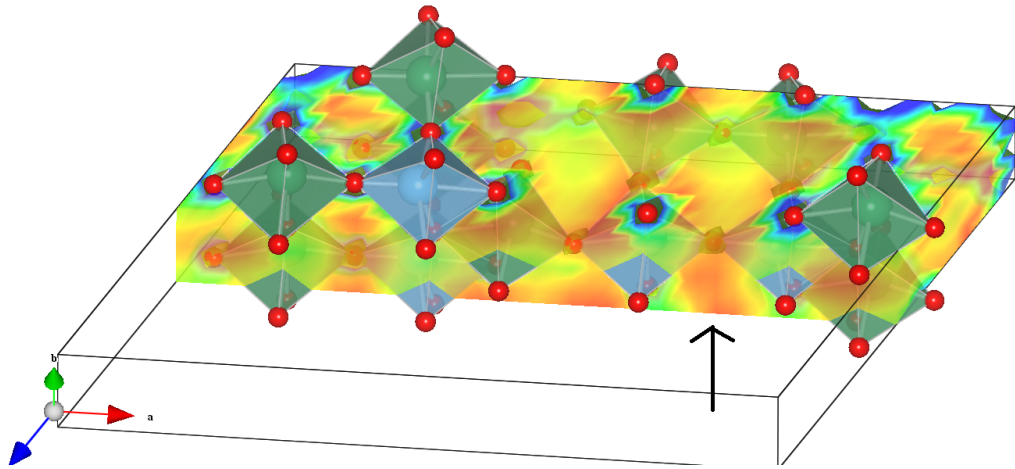
## 8.6 Protoner

### 8.6.1 DFT-modellering av protoner i $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Modellering av protondefekter i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  gir lave dannelsesenergier for hydroksiddefekter.  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  vil være rent like gunstig som  $\text{Nb}_\text{Ti}^\bullet$  i Nb-rike omgivelser, og gunstigere i Ti-rike, og følgelig bidra til elektronøytraliteten. Protonene viser en affinitet til å binde seg til oksygenatomer koordinert rundt titan. Dette virker logisk siden titan har lavere valens enn niob og dermed har svakere bindinger til oksygen. Kanalene i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  strukturen minner svært om kanalene man kan finne i  $\text{TiO}_2$ . DFT-modellering av  $\text{TiO}_2$  har vist at disse kanalene gir en gunstig transportvei for protoner som beveger seg i oksidet via hoppemekanismen. Potensielle protonposisjoner i de rutil-liknende kanalene i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  har ikke vist seg å være de mest gunstige posisjonene, men isoooverflaten beregnede med PES, forklart i avsnitt 5.2.2, viser at det er relativt gunstige posisjoner langs hele kanalen, se figur 8.3. Det er kun 0,1 eV forskjell i dannelsesenergi mellom protoner i den mest gunstige posisjonen, og posisjoner i denne kanalen. Det er tidligere blitt beregnet med molekylærdynamikk-modelleringer (MD) at disse kanalene er den gunstigste transportveien for protoner som følger Grotthus-mekanismen i  $\text{TiO}_2$  [60]. Dette kan derfor tenkes å være en gunstig transport vei for protoner i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . DFT-modellering tyder uansett på at det burde være en betydelig mengde hydroksiddefekter i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Oksygenvakanser derimot ville kunne øke konsentrasjonen av hydroksiddefekter siden hydratisering av oksygenvakanser er beregnet til å være svært eksoterm.

### 8.6.2 Protonledningsevne

Transporttallverdiene som er estimert utifra den klassiske modellen er en grov estimering, men viser likevel trender som likner tidligere gjennomførte transporttallmålinger på nominelt udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [1]. Protonledningsevnen øker først med økende temperatur men flater ut ved temperaturer rundt 600/700°C, som er vanlig for eksoterme hydratiseringsreaksjoner ved hydratisering av vakanser. Da vil mobiliteten til protoner øke med økende temperatur, men samtidig minker i konsentrasjon som



Figur 8.3: Tverrsnitt av den statiske potensialflaten, hvor den rutil-liknende kanalen er indikert.

effekt av den eksoterme hydratiseringen. Dette fører til et maksimum i protonledningsevnen. I  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er det derimot en sannsynlighet for at hydratiseringen vil være endoterm. Hydratiseringsreaksjonen vil, utifra tidligere betraktninger, mest sannsynlig innebære dannelse av enten oksygeninterstitielle eller elektroner, og vil derfor være endoterm i følge defektdiagrammene (se figur 6.11). Når da protonledningsevnen forsvinner ved høye temperaturer, må dette bety at en annen likevekt vil dominere systemet og føre til høy elektronisk ledningsevne.

## Kapittel 9

### Konklusjon

Utifra de utførte karakteriseringer kan det slås fast at akseptordoping av  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , ved faststoffsyntese og aluminium som dopant, ikke kompenseres av oksygenvakanser. Akseptordopanten ser heller ut til å kompenseres av like mengder overskudd av niob. Ledningsevnen er fremdeles karakterisert som n-type, med bidrag fra protoner ved temperaturer mellom 400-700°C, og materialet viser i stor grad liknende oppførsel som udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Akseptordoping har vist en effekt på reduksjonen av materialet, og virker til å stabilisere en flerfase reduksjonsvei, i motsetning til i udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  hvor det er tidligere vist at reduksjonen førte til en faseovergang direkte til  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  [1]. Det er observert niob overstøkiometri i nominelt udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  etter faststoffsyntese.

DFT-modellering av defekter i  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  har bekreftet at det vil finnes kationuorden i strukturen. Dannelsesenergien for kationdefekter som bytte av plass og substitusjon, ble beregnet til å være lavere enn for oksygendefekter som interstitielle og vakanser. De lave, og for enkelte fermi-nivå negative, dannelsesenergiene for disse to defektene gjenspeiler også vanskeligheten ved modellering av defekter i en uordnet struktur. Kationuorden og de lave dannelsesenergiene for kationdefekter er altså relatert til hverandre. Defektstrukturens måte å kompensere akseptordopanter er derfor mest sannsynlig et resultat av strukturens kationuorden. Defektene med høyest dannelsesenergi ble beregnet til å være oksygenvakanser og kationinterstitielle. Dannelsen av protondefekter ble funnet å være relativt stabile. For hydratisering av oksygenvakanser, er den beregnede entalpiendringen negativ, mens det for hydratisering med samtidig dannelsen av oksygeninterstitielle, er funnet en positiv hydratiseringsentalpi og reaksjonen vil være endoterm. For  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  er det foreslått at materia-

let vil hydratiseres ved samtidig dannelse av oksygeninterstitielle.

TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> viser en defektstruktur som ikke er typisk for andre protonledende oksider som perovskitter og sjeldne jordartsoksider. Kationuorden og ikke definerte kationplasser gjør defektsituasjonen vanskelig å gjenspeile med enkle likevekter. Muligheten for at uorden i seg selv vil gi opphav til ladede defekter kan indikere at flere likevekter må tas i betraktning. Det er også diskutert muligheten for at TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kan være en tilpassningsdyktig struktur med hensyn på kation-oksygenionforholdet, i form av dannelse av skjærplan eller koherent sammenvekst av blokkstrukturer av andre Ti-Nb strukturer.

### Videre arbeid

For å finne løsningen på problemstillingen rundt det observerte overstøkiometrien av niob i TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kan eksempelvis høytemperatur nøytrondiffraksjon gi svar på de hvordan krystallstrukturen vil være ved høy temperatur. Transmisjonselektronmikroskopi er en enklere metode som kan benyttes for å identifisere eventuelle skjærplan. Det burde også utforskes effekten av andre dopanter enn aluminium. Aluminium har en ioneradius som likner ioneradiusen til titan og niob. Andre kationer vil kunne påvirke likevekter, reaksjonshastigheter og graden av eventuell kationdiffusjon.. Syntese kan derfor gjøres ved andre betingelser, som funksjon av sintringstemperatur, dopanter og atmosfære, for å studere hvilke effekter dette vil gi på de elektriske egenskapene til materialet. Transporttallmålinger av dopet TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> burde også gjennomføres, for å bestemme eksakte transporttall for ladningsbærerene. Sammenhengen mellom defektstrukturen til den isostrukturelle fasen TiTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> og TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vil kunne gi nye spennede problemstillinger for videre arbeid, og kan være med på å øke kunnskapen rundt materialeegenskapene til materialer med liknende struktur. Videre DFT-modellering vil gi muligheter til å studere større deler av defektkjemien, gjennom inngående trendstudier. MD-modellering kan gi innsikt i dynamikken til gitterstrukturen og ordning av kationer.



# Bibliografi

- [1] Xing Wen. Defects and Transport in  $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{TiNb}_2\text{O}_6$ . Master's thesis, University of Oslo, Department of Chemistry, June 2008.
- [2] Per Kofstad and Truls Norby. Defects and transport in crystalline solids. Compendium for the advanced level course; Defect Chemistry and reactions, Februar 2009.
- [3] *Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids*, chapter 5.2. Wiley, 2004.
- [4] F.A.Kröger and H.J. Vink. Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids in solid state physics. *Academic Press, New York*, 1956.
- [5] Marianne Glerup, Finn W. Poulsen, and Rolf W. Berg. Vibrational spectroscopy on protons and deuterons in proton conducting perovskites. *Solid State Ionics*, 148(1-2):83 – 92, 2002.
- [6] A. S. Nowick and A. V. Vaysleyb. Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, 97(1-4):17 – 26, 1997.
- [7] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, and Y. Larring. Hydrogen in oxides. *Dalton Trans.*, (19):3012–3018, 2004.
- [8] S. M. Haile, G. Staneff, and K.H. Ryu. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites. *Journal and Materials Science*, 36(5):1149–1160, March 2001.
- [9] S.M. Haile, D.L. West, and J.C. Campbell. The role of microstructure an processing om the proton conducting properties of gadolinium-dped barium cerate. *J. Mat. Res.*, 13(6):1576–1595, 1998.

## Bibliografi

---

- [10] Peter Nikolai Molin. Solid state storage of hydranden in magnesium alanate - a density functional study. Master's thesis, University of Oslo, Department of Physics, June 2005.
- [11] Wolfram Koch and Max C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2 edition, 2001.
- [12] Elliott H. Lieb. A brief review of thomas-fermi theory, 2000. <http://www.math.princeton.edu/>.
- [13] Walter Kohn. Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. Nobel Lecture, January 28, 1999.
- [14] Walter Kohn and Lu J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effect. *Phys. Rev.*, 140:A1133–1138, 1965.
- [15] Y. Wang and J. P. Perdew. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high density scaling. *Physical Review B*, 44(24):13298–13307, 1991.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [17] A.D. Wadsley. Mixed oxides of Titianium and Niobium. I. *Acta Cryst.*, 14:660, 1961.
- [18] A. Lashtabeg, J.T.S. Irvine, and A. Feighery. Thermomechanical and conductivity studies of doped niobium titanates as possible current collector material in the SOFC anode. *Ionics*, 9:220–226, 2003.
- [19] Michitaka Ohtaki, Jun Peng, Koichi Eguchi, and Hiromichi Arai. Oxygen sensing properties of Ti-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Sensors and Actuators B*, (13/14):495–496, 1993.
- [20] L.G.J. De Haart, H.J. Boessenkool, and G. Blasse. Photoelectrochemical properties and Titanuimnioabate (TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and Titaniumtantalate (TiTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). *Materials Chemistry and Physics*, 13:85–90, 1985.
- [21] B. G. Hyde. David Wadsleys collaboration with Sten Andersson in the 1960s (and with roth and gatehouse). *Solid State Sciences*, 5:15–29, 2003.

- [22] J.S. Shanghera and J. Williamson. TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solid solutions. *J. of Mat. Sci. Lett.*, 6:449–450, 1987.
- [23] M. Hirano and Y. Ichihashi. Phase transformation and precipitation behavior of niobium component out of niobium-doped anatase-type TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized via hydrothermal crystallization. *J. Mater. Sci.*, 44:6135–6143, 2009.
- [24] S. K. E. Forghany and J. S. Anderson. Reduction of the niobium oxides. i. TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 40:136–142, 1981.
- [25] R. S. Roth. Hentet fra phase equilibria online, NIST. *Prog. Solid State Chem.*, 13:159–192, 1980.
- [26] J.S. Anderson. On infinitely adaptive structures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (10):1107 – 1115, 1973.
- [27] R.S. Roth and A.D Wadsley. Mixed Oxides of Titanium and Niobium: The crystal structure of TiNb<sub>24</sub>O<sub>62</sub>. *Acta Cryst.*, 18:724, 1965.
- [28] J.G. Allpress. Mixed Oxides of Titanium and Niobium: Intergrowth Structures and Defects. *Journal of Solid state Chemistry*, 1:66–81, 1969.
- [29] R.B Von Dreele and A.K. Cheetam. The structures of some titanium-niobium oxides by powder neutron diffraction. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Math. and Phys.*, 338(1614):311–326, 1974.
- [30] M. Gasperin. Affinement de la structure de TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et répartition des cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 53:144–147, 1984.
- [31] N.G. Eror and U. Balachandran. Coordination of cations in TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 45:276–279, 1982.
- [32] A. Ann McConnell, J. S. Anderson, and C. N. R. Rao. Raman spectra of niobium oxides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32(5):1067 – 1076, 1976.
- [33] R. Gruehn. Intergrowth phases in niobium pentoxide-rich systems. *Nat. Bur. Stand.*, (364):63–86, 1972.

- [34] N. G. Eror and U. Balachandran. Vibrational spectroscopic study of the compound  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$ . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 39(3):261 – 263, 1983.
- [35] Per Kofstad. On the defect structure of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 109(9):776–781, 1962.
- [36] Øivind Johannesen and Per Kofstad. The effect of oxide additions on the electrical conductivity of the low-temperature form of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 45(3):239 – 250, 1984.
- [37] Rune Bredesen and Per Kofstad. A reinterpretation of the defect structure of  $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ . *Solid State Ionics*, 27(1-2):11 – 18, 1988.
- [38] F. Wegner. Rigid Unit Modes in Tetrahedral Crystals. *J. of Phys.: Condensed Matter*, 19(40):1–17, 2007.
- [39] A.K.A. Pryde, K.D. Hammonds, and M.T. Dove. Origin of negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *J. Phys.: Condensed Matter*, 8:10973–10982, 1996.
- [40] A.A. Frolov, N.N. Pavlikov, and M.V. Karpets. Thermal expansion of specimens of niobium and tantalum pentoxides obtained by melting in an optical furnace. *Refractories and Industrial Ceramics*, 48(2):106–110, 2007.
- [41] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in  $\text{ZnO}$ . *Physical Review B*, 61(22):15019–15027, January 2000.
- [42] J. He, R.K. Behera, M.W. Finnis, X. Li, E.C. Dickey, S.R. Phillpot, and S.B. Sinnott. Prediction of high-temperature point defect formation in  $\text{TiO}_2$  from combined ab initio and thermodynamic calculations. *Acta Materialia*, 55(13):4325 – 4337, 2007.
- [43] A. Kuwabara, R. Haugsrud, S. Stølen, and T. Norby. Local condensation around oxygen vacancies in  $\text{t-LaNbO}_4$  from first principles calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 11(27):5550–5553, 2009.
- [44] Per G. Sundell, Mårten E. Björketun, and Göran Wahnström. Thermodynamics of doping and vacancy formation in  $\text{BaZrO}_3$  perovskite oxide from density functional calculations. *Physical Review B*, 73(10):104112, 2006.

- [45] R. Nieminen. Issues on first-principles calculations for defects in semiconductors and oxides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17:1–13, 2009.
- [46] Norecs. Norecs hjemmeside. <http://www.norecs.com/probostat.htm>, Mai 2010.
- [47] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186, Oct 1996.
- [48] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller. Vasp the guide. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>, April 2009.
- [49] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, Jun 1976.
- [50] M.C. Payne, T.A. Arias M.P. Teter, D.C. Allan, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045–1097, Oct 1992.
- [51] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990.
- [52] Kari Laasonen, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 43(8):6796–6799, Mar 1991.
- [53] Peter E. Blöchl, Slemens J. Först, and Johannes Schimpl. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bull. Mater. Sci.*, 26(1):33–41, January 2003.
- [54] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, Dec 1994.
- [55] *Theory of Defects in Semiconductors*, chapter Supercell methods for defect calculations, pages 29–68. Springer Berlin/Heidelberg, 2007. bind 104.
- [56] Tor S. Bjørheim. DFT-modellering and transportstudier av protoner i blybaserte perovskitter. Master’s thesis, Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo, 2008.

## ***Bibliografi***

---

- [57] Akihide Kuwabara. Theoretical investigation to thermal equilibrium concentration of point defect through first-principles calculation. *Science and Technolandy of Advanced Materials*, 8:519–523, 2007.
- [58] T. Matrila and A. Zunger. Deep electronic gap levels unduced by isovalent P and As impurities in GaN. *Physical Review B*, 58(3):1367–1373, 1998.
- [59] E.A. Durbin and C.G. Harman. -. *N.S.A*, 5(1/12), 1953.
- [60] Tor S. Bjørheim. MD-modellering av hydrogen i TiO<sub>2</sub>. Privat kommunikasjon, 2009.

## Vedlegg A

# Defektmodell for udopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

### Utleddning Brouwerdiagram for udopet $\text{TiNb}_2$

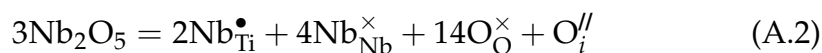
Dette vedlegget inneholder likningen for Brouwerdiagrammet presentert for udopet  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Disse likningene og uttrykkene ikke er tenkt for modellering av ledningsevne, men er satt opp for å kunne vise partialtrykkavhengigheter i den presenterte defektmodellen. Derfor er de til tider forkortet.

Den fulle elektronøytraliteten for systemet:

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + p = 2[\text{O}_i^{\prime\prime}] + n \quad (\text{A.1})$$

#### Likevektsreaksjoner for defektene:

Dopingsreaksjonen:



Likevekt mellom oksygeninterstitielle og elektroner:

$$\text{O}_i^{\prime\prime} = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2e' \quad (\text{A.3})$$

Intrinsisk dannelse av oksygenvakanser og interstitielle:

$$\text{O}_{\text{O}}^{\times} = \text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i^{\prime\prime} \quad (\text{A.4})$$

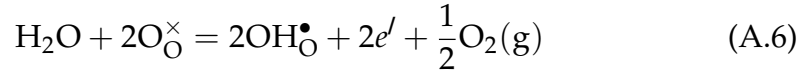
## Kapittel A. Defektmodell for udopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

---

Intrinsisk eksitasjon:

$$0 = e' + h^\bullet \quad (\text{A.5})$$

Hydratiserings reaksjonen:



**Likevektskonstanter:**

For likning A.3:

$$K_{\text{O}_i''} = \frac{n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_i'']} \quad (\text{A.7})$$

For likning A.4:

$$K_{\text{O}_i''/\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}} = \frac{[\text{O}_i''][\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}_\text{O}^\times]} \quad (\text{A.8})$$

For likning A.5:

$$K_i = np \quad (\text{A.9})$$

For likning A.6:

$$K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2 n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_\text{O}^\times]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2 K_{\text{O}_i''} [\text{O}_i'']}{[\text{O}_\text{O}^\times]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.10})$$

**Utledning av Brouwerdiagram for  $p_{\text{O}_2}$ -avhengighet**

Donorkonsentrasjonen er satt til å være konstant:  $[D^\bullet] = \text{konst}$

Domene 1:  $p = 2[\text{O}_i'']$

$$p = 2[\text{O}_i''] = 2^{1/3} K_{\text{O}_i''} p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (\text{A.11})$$

$$n = p^{-1} K_i \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (\text{A.12})$$

$$\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet} = K_{\text{O}_i''/\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}} [\text{O}_\text{O}^\times] [\text{O}_i'']^{-1} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (\text{A.13})$$

$$[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{1/2} [\text{O}_\text{O}^\times] p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} K_{\text{O}_i''}^{-1/2} [\text{O}_i'']^{-1/2} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/12} \quad (\text{A.14})$$

Domene 2:  $[D^\bullet] = 2[\text{O}_i'']$



---


$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = K_{\text{O}_i^{\prime\prime}/v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} [O_i^{\prime\prime}]^{-1}$$

$$n = K_{\text{O}_i^{\prime\prime}}^{1/2} [O_i^{\prime\prime}]^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

$$p = n^{-1} K_i \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = K_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}} p_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{O}_i^{\prime\prime}}^{-1} [O_i^{\prime\prime}]^{-1}$$

Domene 3:  $n = [D^{\bullet}]$

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{\text{O}_i^{\prime\prime}/v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1} n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = K_{\text{O}_i^{\prime\prime}/v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} [O_{\text{O}}^{\times}] [O_i^{\prime\prime}]^{-1} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$p = n^{-1} K_i$$

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = K_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}} p_{\text{H}_2\text{O}} n^{-1} p_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

Domene 4:  $n = 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$

$$n = 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 2^{1/3} K_{\text{O}_i^{\prime\prime}}^{1/3} K_{\text{O}_i^{\prime\prime}/v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{1/3} [O_{\text{O}}^{\times}]^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

$$p = n^{-1} K_i \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{\text{O}_i^{\prime\prime}/v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} [O_{\text{O}}^{\times}] [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{-1} \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = K_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}}^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}} 2^{-1/3} K_{\text{O}_i^{\prime\prime}}^{-1/3} K_{\text{O}_i^{\prime\prime}/v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1/3} [O_{\text{O}}^{\times}]^{-2/3} p_{\text{O}_2}^{-1/12}$$



## Vedlegg B

# Defektmodell for akseptordopet $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

### Utledning Brouwerdiagram for Al-dopet $\text{TiNb}_2$

Den fulle elektronøytraliteten for systemet:

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + p = 2[\text{O}_i^{\prime\prime}] + n \quad (\text{B.1})$$

#### Likevektsreaksjoner for defektene:

Likevekten mellom elektroner og oksygeninterstitielle er gitt ved:

$$\text{O}_i^{\prime\prime} = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2e' \quad (\text{B.2})$$

En likevekt mellom oksygenvakanser og oksygeninterstitielle er gitt fra dannelsen av et anion-Frenkelpar:

$$\text{O}_{\text{O}}^{\times} = \text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i^{\prime\prime} \quad (\text{B.3})$$

For likevekten mellom elektroner og elektronhull, er den intrinsiske likevekten gjeldene:

$$0 = e' + h^{\bullet} \quad (\text{B.4})$$

Reduksjonsreaksjonen:

$$3\text{TiNb}_2\text{O}_7 = 2\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet} + 4\text{Nb}_{\text{Nb}}^{\times} + 14\text{O}_{\text{O}}^{\times} + 2e' + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{TiO}_2(\text{s}) \quad (\text{B.5})$$

Hydratiseringsreaksjonen:

$$\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_{\text{O}}^{\times} = 2\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad (\text{B.6})$$

**Likevektskonstanter:**

For likning B.2:

$$K_{\text{O}_i''} = \frac{n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_i'']} \quad (\text{B.7})$$

For likning B.3:

$$K_{\text{O}_i''/\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}} = \frac{[\text{O}_i''][\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}_\text{O}^\times]} \quad (\text{B.8})$$

For likning B.4:

$$K_i = np \quad (\text{B.9})$$

For likning B.5:

$$K_{red} = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet]^2 n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (\text{B.10})$$

hvor  $[\text{TiNb}_2\text{O}_7]$ ,  $[\text{Nb}_{\text{Nb}}^\times]$ ,  $[\text{O}_\text{O}^\times]$  og  $[\text{TiO}_2]$  er satt til å være 1.

For likning B.6:

$$K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2 n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_\text{O}^\times]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2 K_{\text{O}_i''} [\text{O}_i'']}{[\text{O}_\text{O}^\times]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{B.11})$$

**Utleddning av Brouwerdiagram for  $p_{\text{O}_2}$ -avhengighet**

Den dominerende elektronøytraliteten for systemet ved 1 atm trykk av  $\text{O}_2$

er  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet] = [\text{Al}_{\text{Ti}}']$

$[\text{Al}_{\text{Ti}}'] = \text{konst.}$

Konsentrasjonsendingen av elektroner vil domineres av likevekten i likning B.5:

$$n = K_{red}^{1/2} [\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet]^{-1} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (\text{B.12})$$

Ved høye partialtrykk av oksygen kan konsentrasjonen av oksygeninterstitielle beskrives med:

$$2[\text{O}_i''] = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet] - [\text{Al}_{\text{Ti}}'] \quad (\text{B.13})$$

Merk at også utledningen av oksygeninterstitielle vil gi en konstant konsentrasjon ved å sette inn likning B.12:

$$[\text{O}_i''] = K_{\text{O}_i''}^{-1} n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} = K_{\text{O}_i''}^{-1} [\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet]^{-2} \quad (\text{B.14})$$

og følgelig vil ikke oksygenvakanser ha noen endring i konsentrasjon.

---


$$p = K_i n^{-1} \propto p_{O_2}^{1/4} \quad (B.15)$$

$$[OH_O^\bullet] = K_{OH_O^\bullet}^{1/2} n^{-1} p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O} = K_{OH_O^\bullet}^{1/2} p_{H_2O} K_{red}^{-1/2} [Nb_{Ti}^\bullet]^1 \quad (B.16)$$

Ved mer reduserende atmosfære vil elektronøytraliteten være gitt av  $[Nb_{Ti}^\bullet] = n$ :

$$n = [Nb_{Ti}^\bullet] = K_{red}^{1/4} p_{O_2}^{-1/8} \quad (B.17)$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{O_i^{\prime\prime}}^{-1} n^2 p_{O_2}^{1/2} = K_{O_i^{\prime\prime}}^{-1} K_{red}^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (B.18)$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = K_{O_i^{\prime\prime}/v_O^{\bullet\bullet}} [O_i^{\prime\prime}]^{-1} = K_{O_i^{\prime\prime}/v_O^{\bullet\bullet}} K_{O_i^{\prime\prime}}^{-1} K_{red}^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (B.19)$$

$$p = K_i n^{-1} \propto p_{O_2}^{1/8} \quad (B.20)$$

### Utledning av Brouwerdiagram for $p_{H_2O}$ -avhengighet

Ved tørr atmosfære  $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$   $[Al_{Ti}^{\prime}] = [Nb_{Ti}^\bullet]$ :

$$[OH_O^\bullet] = K_{OH_O^\bullet}^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} n^{-1} p_{O_2}^{-1/4} \quad (B.21)$$

$$[OH_O^\bullet] = K_{OH_O^\bullet}^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} [O_i^{\prime\prime}]^{1/2} \quad (B.22)$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = K_{O_i^{\prime\prime}/v_O^{\bullet\bullet}} [O_i^{\prime\prime}]^{-1} = \text{konst} \quad (B.23)$$

$$p = K_i n^{-1} = \text{konst} \quad (B.24)$$

Ved mer fuktige omgivelser vil elektronøytraliteten være  $[OH_O^\bullet] = [Al_{Ti}^{\prime}]$ :

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{OH_O^\bullet} p_{H_2O} [OH_O^\bullet]^{-2} \quad (B.25)$$

$$n = K_{OH_O^\bullet}^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} [OH_O^\bullet] K_{O_i^{\prime\prime}} p_{O_2}^{-1/4} \quad (B.26)$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = K_{O_i^{\prime\prime}/v_O^{\bullet\bullet}} K_{OH_O^\bullet}^{-1} p_{H_2O}^{-1} [OH_O^\bullet]^2 \quad (B.27)$$

$$p = K_i n^{-1} = K_i K_{OH_O^\bullet}^{-1/2} p_{H_2O}^{-1/2} [OH_O^\bullet]^{-1} K_{O_i^{\prime\prime}}^{-1} p_{O_2}^{1/4} \quad (B.28)$$

Deretter vil elektroneutraliteten være  $[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = 2[\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}]$ :

$$[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = 2[\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}] = 2^{1/3} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{1/3} p\text{H}_2\text{O}^{1/3} K_{\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}}^{1/3} \quad (\text{B.29})$$

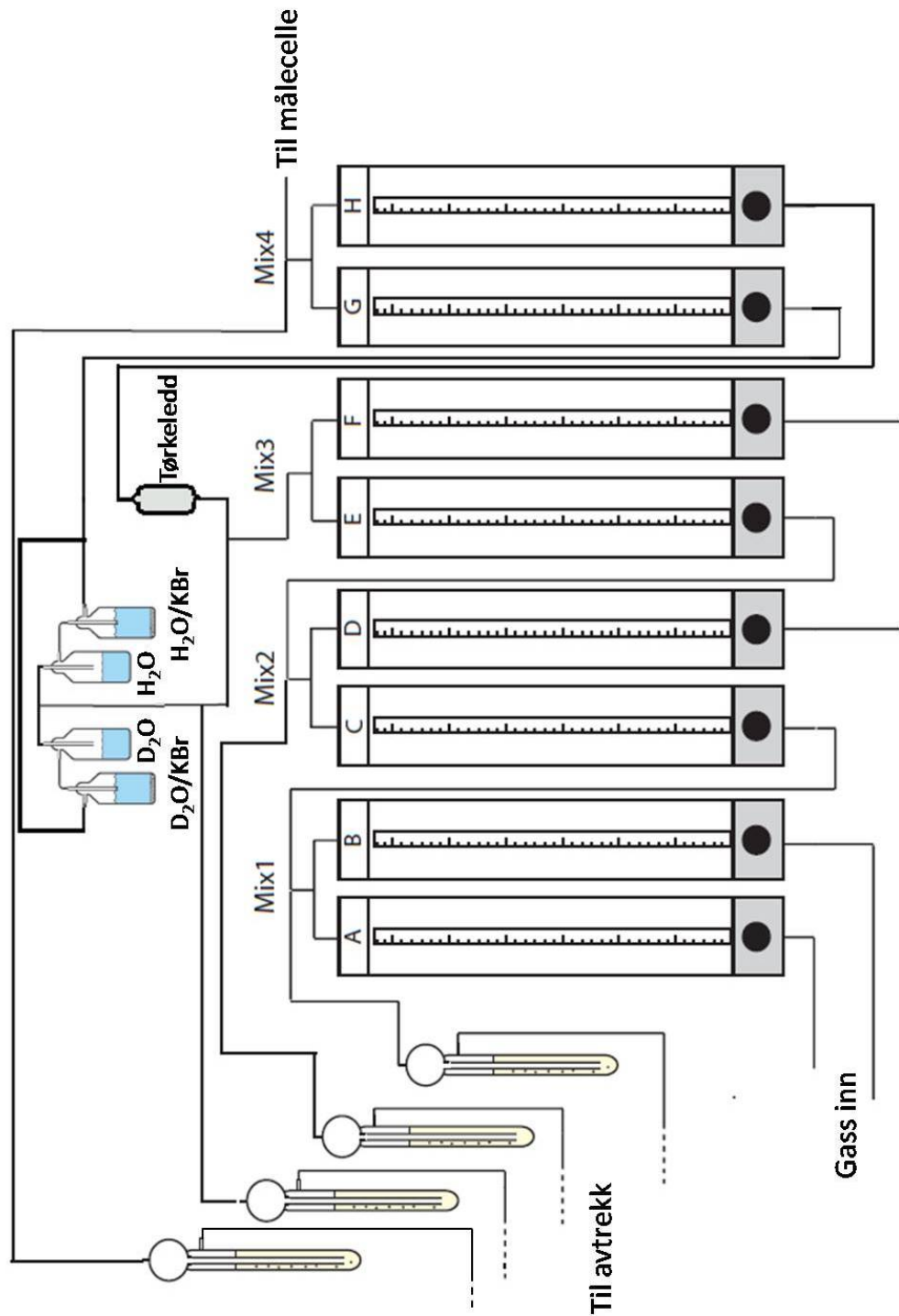
$$n = K_{\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}}^{1/2} [\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}]^{1/2} p\text{O}_2^{-1/4} = p\text{O}_2^{-1/4} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{1/6} p\text{H}_2\text{O}^{1/6} K_{\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}}^{2/3} \quad (\text{B.30})$$

$$p = K_i n^{-1} = K_i p\text{O}_2^{1/4} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{-1/6} p\text{H}_2\text{O}^{-1/6} K_{\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}}^{-2/3} \quad (\text{B.31})$$

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = K_{\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}/\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{-1/3} p\text{H}_2\text{O}^{-1/3} K_{\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}}^{-1/3} \quad (\text{B.32})$$

## **Vedlegg C**

### **Skjematisk illustrasjon av gassblanderen**



Figur C.1: Skjematisk illustrasjon av gassblanderen.